



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L	A2	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/29772 (43) Date de publication internationale: 17 juin 1999 (17.06.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02635 (22) Date de dépôt international: 7 décembre 1998 (07.12.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/15389 5 décembre 1997 (05.12.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): COURT, François [FR/FR]; Village de l'Eglise, F-27470 Fontaine l'Abbé (FR). LEIBLER, Ludwik [FR/FR]; 29, avenue de Lamballe, F-75016 Paris (FR). MOURRAN, Ahmed [MA/DE]; Ochsensteige 85, D-89075 Ulm (DE). NAVARRO, Christophe [FR/FR]; Le Baroun 12, F-64520 Bidache (FR). ROYACKKERS, Vincent [FR/FR]; 9, rue Mathilde, F-27300 Bernay (FR). (74) Mandataire: KAPLAN, Jean-Pierre; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport.</i>
(54) Title: COMPOSITIONS BASED ON SEMICRYSTALLINE THERMOPLASTIC RESINS AND BLOCK COPOLYMERS, RESULT- ING MATERIALS AND METHODS FOR OBTAINING SAME		
(54) Titre: COMPOSITIONS A BASE DE RESINES THERMOPLASTIQUES SEMI-CRISTALLINES ET DE COPOLYMERES A BLOCS, LES MATERIAUX OBTENUS ET LEURS PROCEDES D'OBTENTION		
(57) Abstract <p>The invention concerns compositions based on semicrystalline thermoplastic resins and ABC block copolymers resulting in materials or objects having improved impact strength, elongation at break, resistance to stress cracking and deformation, thermal resistance relative to semicrystalline resin(s) on their own or mixed with conventional shock-resistant additives while maintaining a high modulus, therefore a certain rigidity. They are generally suitable for producing objects such as sheets, films, tube sheathing, pipes, tubes, yarns, strands, cable sheaths, guy lines, impervious sheaths, sleeves, monolayers or multilayers, components, moulded plates, thermoformed parts, sections, bottles, powders for coating substrates. The materials or object resulting from said compositions have characteristic morphology visible in electronic microscopy.</p>		
(57) Abrégé <p>Ces compositions à base de résine thermoplastique semi-cristalline et de copolymères à blocs ABC conduisent à des matériaux ou à des objets qui présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture, une résistance à la fissuration et à la déformation sous contrainte, une tenue thermique améliorée par rapport à la ou les résines semi-cristallines seules ou mélangées à des additifs chocs classiques tout en conservant un module élevé, donc une certaine rigidité. D'une manière générale, elles conviennent pour la réalisation d'objets, d'articles tels que feuilles, films, gaines de tubes, tuyaux, tubes, fils, torons, gaines de câbles, haubans, gaines d'étanchéité, manchons mono- ou multicouches, pièces de forme, plaques moulées, thermoformées, profilés, bouteilles, poudres pour le revêtement de substrats. Les matériaux ou objet obtenus à partir de ces compositions présentent une morphologie caractéristique visible en microscopie électronique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

Compositions à base de résines thermoplastiques semi-cristallines et de copolymères à blocs, les matériaux obtenus et leurs procédés d'obtention.

La présente invention concerne des compositions à base de polymères thermoplastiques semi-cristallins, des matériaux obtenus à partir de ces compositions et leurs procédés d'obtention. De mise en œuvre et de transformation aisées, les résines thermoplastiques sont largement utilisées dans de nombreux domaines en fonction de leurs propriétés mécaniques et chimiques propres.

Parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment citer des polyamides (PA), des polyoléfines, des résines fluorées, des résines vinyliques, des polyesters, des polycarbonates, des polyoxyalkylènes, des polyuréthanes, des polysiloxanes.

Mais leurs propriétés mécaniques, chimiques et/ou thermiques n'étant pas toujours suffisantes, notamment leur résistance aux chocs à température ambiante et/ou à basse température ainsi que leur allongement à la rupture, on est souvent amené à leur ajouter des additifs spécifiques.

Pour améliorer certaines propriétés notamment la résistance au choc, on peut ajouter des plastifiants qui abaissent les forces d'interaction intermoléculaires et provoquent une diminution du module et donc un assouplissement du polymère auquel ils sont ajoutés, ce qui n'est pas forcément recherché pour certaines applications. Par ailleurs, ces substances présentent l'inconvénient bien connu d'exsuder plus ou moins rapidement du matériau polymère auxquelles elles sont incorporées ce qui se traduit donc par une diminution de la résistance aux chocs et s'accompagne parfois d'un retrait du matériau.

On a également proposé d'ajouter des élastomères et/ou des élastomères thermoplastiques (TPE) comme additifs choc comme décrit dans EP 239707. Les compositions ainsi obtenues présentent une résistance aux chocs améliorée par rapport à la résine thermoplastique seule mais il est nécessaire d'incorporer une quantité importante d'élastomères ou de TPE au sein de la composition pour obtenir une amélioration notable de ces propriétés, typiquement de l'ordre de 20

% en poids de la masse totale de la composition et ceci nuit aux propriétés intrinsèques de la résine thermoplastique semi-cristalline.

Il est connu dans l'art antérieur que lorsqu'on ajoute à une résine thermoplastique semi-cristalline des additifs classiques, chocs ou autres, les domaines constitués de ces additifs ont tendance à se regrouper entre-eux dans la résine. Ce phénomène, nuisible aux propriétés du matériau final obtenu par mise en forme de la composition, est appelé coalescence.

Une autre solution technique connue consiste à associer par la voie alliage un autre polymère à la résine thermoplastique dont on veut améliorer les propriétés. Mais le mélange de polymères de natures chimiques différentes est souvent difficile à réaliser étant donné l'incompatibilité qui peut exister entre les résines que l'on souhaite associer ; cette incompatibilité se traduit par une macroséparation de phases qui peut conduire, si elle n'est pas contrôlée, à des matériaux de morphologie grossière et donc de propriétés mécaniques mauvaises. Pour résoudre ce problème, on ajoute un agent dit compatibilisant qui se localise à l'interface entre les polymères incompatibles, dont le rôle est de réduire la taille des phases distinctes à quelques micromètres en limitant la coalescence. L'ajout de ces agents compatibilisants, (ou leur synthèse in situ) a pour effet d'une part de réduire la taille des domaines constitués par le second polymère dispersés dans la matrice constituée du premier polymère et d'autre part d'améliorer la cohésion entre ces domaines et la matrice. Des agents compatibilisants (copolymère(s) à blocs) de résines incompatibles sont décrits par exemple dans DE 4416853 et DE 4416855. Mais pour de nombreuses applications, cette voie ne permet pas d'obtenir des matériaux ayant les propriétés mécaniques et de résistance chimique requises.

Le brevet US-A-5484838 divulgue un mélange d'au moins deux polymères choisis dans une collection de polymères. Parmi ces polymères sont indiqués le copolymère bloc styrène-butadiène et le copolymère bloc méthylméthacrylate styrène-butadiène. Pour l'homme du métier, le premier copolymère est reconnu comme un dibloc ou chacun des blocs figure séparé par un seul trait d'union. De même, pour la même raison le deuxième copolymère bloc est reconnu comme étant un dibloc où chacun des blocs figure séparé par un seul trait d'union, et est

constitué d'un bloc formé de monomères méthacrylate de méthyle et styrène et d'un bloc polybutadiène.

La demande de brevet JP-A-63-308055 décrit une composition à base de poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) comprenant un copolymère bloc de type
5 dibloc A-B, tribloc A-B-A ou en étoile à branches A-B selon le nombre de groupe dithiocarbonate de l'amorceur radicalaire utilisé dans la synthèse du copolymère.

Le ou les monomères utilisés pour synthétiser le bloc A compatible avec le PVDF sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle et l'acétate de vinyle.

10 De préférence, le bloc B a une température de transition vitreuse T_g ne dépassant pas 0°C et mieux ne dépassant pas -10°C .

Sur la base de ces valeurs de T_g , le monomère destiné à constituer le bloc B est choisi en se basant sur les valeurs de T_g connues des homopolymères de poids moléculaire d'au moins 10 000, obtenus par polymérisation radicalaire
15 classique. Ainsi l'acrylate d'éthyle conduit à un tel homopolymère de $T_g = -24^{\circ}\text{C}$. La liste proposée contient : l'acrylate de butyle (-54°C) l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C), le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C).

Le bloc B peut être constitué également de plusieurs monomères choisis en
20 fonction de la T_g , de leur homopolymère correspondant et dans des proportions calculables de façon à obtenir pour le copolymère bloc B une T_g non supérieure à 0°C .

Le copolymère bloc contient de 5 à 75 % en poids de bloc A par rapport au poids total et la composition contient de préférence de 5 à 30 parties du
25 copolymère bloc pour 100 parties en poids de PVDF.

Cette composition à base de PVDF (Kynar 740[®]) est décrite comme ayant des propriétés améliorées par rapport à celles du PVDF seul, notamment en ce qui concerne la flexibilité, la résistance au choc, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture.

30 Cette composition de l'art antérieur présente cependant des inconvénients. Tout d'abord l'amorceur radicalaire dithiocarbonate contient du soufre et ladite composition a tendance à se colorer en jaune. De plus, les exemples 1 à 5

montrent que dans la synthèse des copolymères bloc, il y a formation d'homopolymère(s) à des teneurs de 13 à 18 %. Ces homopolymères peuvent être extraits du dibloc par l'acétone. Enfin, lorsque le bloc B est incompatible avec le PVDF, comme il est de nature élastomérique, il constitue des zones discrètes molles. Ces zones molles ont pour effet de rendre la composition plus molle que le PVDF seul. Autrement dit, la température limite ou maximum d'utilisation de la composition, caractérisée par la température Vicat, est diminuée et cela constitue un inconvénient important.

Le brevet JP-B-46-7457 décrit une composition à base de poly(chlorure de vinyle) (PVC) comprenant un copolymère bloc de type dibloc A-B.

Le dibloc A-B est obtenu par polymérisation anionique vivante du bloc B puis du bloc A.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique est un diène choisi parmi le butadiène, l'isoprène, le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2-phényl-1,3-butadiène.

Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc A à partir du polymère B vivant est le méthylméthacrylate (MMA).

Le copolymère dibloc A est donc du poly(MMA)-poly(diène) et contient de 20 à 80 % en poids de poly(MMA) et de 80 à 20 % en poids de poly(diène).

Il est indiqué que le copolymère dibloc poly(MMA)-poly(diène) contient une petite quantité d'homopolymère polydiène et qu'il est possible d'enlever cet homopolymère par extraction par un solvant tel que l'éther de pétrole ou le cyclohexane.

Le matériel obtenu à partir de la composition de PVC contenant ce dibloc poly(MMA)-poly(diène) est décrit comme ayant de meilleures propriétés qu'un matériau obtenu à partir d'une composition de PVC mélangé à un élastomère constitué par un copolymère statistique.

La résistance au choc, la contrainte à la rupture et la transparence sont augmentées de manière sélective. Par contre la dureté (Rockwell R) des différents matériaux du tableau 1, est inférieure à celle du PVC non modifié et plus la teneur en copolymère dibloc est élevée plus la dureté du matériau diminue.

Le tableau 1 montre également une diminution de transparence et une augmentation de la turbidité ("Haze") avec l'accroissement de la teneur en copolymère dibloc.

5 Cette situation est gênante pour les utilisations du matériau obtenu à partir du mélange PVC + poly(MMA)-poly(diène) car on cherche à améliorer la résistance au choc sans baisser la dureté ou sans réduire la plage de température d'utilisation du matériau. Cette plage de température est caractérisée par la température Vicat ou point Vicat.

10 Le premier but de la présente invention est de proposer des compositions comprenant :

- une résine thermoplastique semi-cristalline X_1 ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles X_1 à X_n dont au moins une X_1 est semi-cristalline, et

- au moins un copolymère à blocs (séquences),
- 15 - n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

conduisant, par mise en forme, à des matériaux ou à des objets ayant une bonne dureté et présentant une résistance aux chocs, un allongement à la rupture, une résistance à la fissuration, une résistance à la déformation sous contrainte, et une tenue thermique (plage de température d'utilisation) améliorés

20 par rapport à la ou les résines semi-cristallines seules ou mélangées aux additifs connus de l'art antérieur.

Le problème ci-dessus se pose notamment pour les polymères ou copolymères thermoplastiques halogénés, notamment le PVDF, le PVC ou le PVC chloré (PVCC).

25 Par ailleurs, la demanderesse a constaté que les compositions, ci-dessus rapportées, à base PVDF ou de PVC et contenant des blocs de type dibloc A-B ou A-B-A ou en étoile de branches A-B présentent un inconvénient majeur dès lors qu'elles contiennent des homopolymères de type A ou B sous produits de la synthèse de ces blocs : la présence des homopolymères est particulièrement

30 néfaste pour les propriétés mécaniques du matériau notamment en ce qui concerne leur dureté au point Vicat et particulièrement leur comportement en traction.

Les documents cités ci-dessus ont prévu éventuellement une purification des copolymères blocs à la fin de leur synthèse par extraction sélective à l'aide de solvant (acétone, éther de pétrole ou cyclohexane). Cette extraction est une étape de purification à la fois coûteuse et fastidieuse et qui présente un
5 inconvénient notable de mise en oeuvre industrielle des enseignements des deux documents japonais ci-dessus.

Ainsi, un second but de présente invention est de trouver au problème déjà exposé une solution technique ne nécessitant pas d'extraction sélective par des solvants et par conséquent procurant une faisabilité industrielle fortement
10 simplifiée.

Le premier but est atteint par une composition destinée à être formée en un matériau ou un objet et comprenant :

- une résine thermoplastique semi-cristalline X_1 ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles X_1 à X_n dont au moins une X_1 est semi-cristalline,
15 et

- au moins un copolymère à blocs (séquences),
- n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

caractérisée en ce que :

- le copolymère à blocs comporte au moins trois blocs A, B et C reliés entre-eux
20 dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et en ce que :

- 25
- le bloc A est compatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n ,
 - le bloc B est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n , et incompatible avec le bloc A,
 - le bloc C est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n , le bloc A, et le bloc B.

30 En général, le bloc B a une température de transition vitreuse $Tg_{(B)}$ inférieure à 23°C.

Avantageusement, la $Tg_{(B)}$ du bloc B est inférieure à 0°C.

De préférence, la $T_{g(B)}$ du bloc B est inférieure à -50°C .

Le choix de la température $T_{g(B)}$ dépend de la température T_p susceptible d'être prise par le matériau ou l'objet obtenu à partir de la composition selon l'invention, lors de leur utilisation. En effet, à cette température T_p , on préfère que
5 le bloc B soit élastomérique et non à l'état vitreux.

De préférence, le bloc C a une température de transition vitreuse $T_{g(C)}$ ou une température de fusion $T_{f(C)}$ supérieure à la $T_{g(B)}$ du bloc B.

Cette caractéristique confère la possibilité que le bloc C soit à l'état vitreux soit dans un état partiellement cristallin et le bloc B à l'état élastomérique, pour
10 une même température d'utilisation T_p .

D'après la présente invention, il est possible de choisir la nature des blocs B pour avoir une certaine $T_{g(B)}$ déterminée et ainsi, à la température d'utilisation T_p du matériau ou de l'objet formé à partir de la composition, d'avoir un état élastomérique ou souple de ces polymères blocs B. Par contre, les polymères
15 blocs C pouvant avoir une $T_{g(C)}$ ou une T_f supérieure à la $T_{g(B)}$, ils peuvent être dans un état vitreux relativement rigide à la même température d'utilisation.

Comme les blocs C sont incompatibles avec la ou les résines thermoplastiques, les blocs A et les blocs B, ils forment une phase discrète rigide à l'intérieur du matériau en formant des nanodomains inclus dans le matériau et
20 servant d'ancrages dans la zone d'une des extrémités de chaque bloc B. L'autre extrémité de chaque bloc B est relié à un bloc A qui possède une forte affinité avec la ou les résines thermoplastiques semi-cristallines. Cette forte affinité procure un second ancrage dans la zone de la seconde extrémité du bloc B.

La compatibilité des blocs A et les incompatibilités énoncées ci-dessus des
25 blocs B et C, avec le choix de la $T_{g(B)}$ et de la $T_{g(C)}$ ou de la $T_{f(C)}$ de la composition selon l'invention, permettent une efficacité plus grande des blocs B élastomériques ou mous sur les propriétés de résistance aux chocs du matériau tout en permettant de conserver ou même d'améliorer la dureté du matériau. On constate la conservation ou l'augmentation de la température Vicat du matériau
30 formé à partir de la composition par rapport au matériau formé de la résine thermoplastique semi-cristalline ou bien du mélange de résines thermoplastiques semi-cristallines.

Le bloc A d'un copolymère ABC est considéré comme compatible avec la résine thermoplastique semi-cristalline si le polymère A identique à ce bloc (donc sans séquences B et C) est compatible avec cette résine à l'état fondu. De même, les blocs A et B sont considérés comme compatibles si les polymères A et B identiques à ces blocs sont compatibles. D'une manière générale, par compatibilité entre deux polymères, on entend l'aptitude de l'un à se dissoudre dans l'autre à l'état fondu ou bien leur miscibilité totale.

Dans le cas contraire les polymères ou blocs sont dits incompatibles.

Plus l'enthalpie de mélange de deux polymères est faible, plus grande est leur compatibilité. Dans certains cas, il y a une interaction spécifique favorable entre les monomères qui se traduit par une enthalpie de mélange négative pour les polymères correspondants. Dans le cadre de la présente invention, on préfère mettre en oeuvre des polymères compatibles dont l'enthalpie de mélange est négative ou nulle.

L'enthalpie de mélange ne peut cependant pas être mesurée de manière classique pour tous les polymères, et donc la compatibilité ne peut qu'être déterminée de manière indirecte, par exemple par des mesures d'analyse viscoélastique en torsion ou en oscillation ou par analyse calorimétrique différentielle.

Pour des polymères compatibles, on peut détecter 2 Tg pour le mélange : l'une au moins des deux Tg est différente des Tg des composés purs et se situe dans la plage de températures comprise entre les deux Tg des composés purs. Le mélange de deux polymères totalement miscibles présente une seule Tg.

D'autres méthodes expérimentales peuvent être utilisées pour mettre en évidence la compatibilité des polymères, telles que mesures de turbidité, mesures de diffusion de la lumière, mesures infrarouge (L. A Utracki, Polymer Alloys and Blends, pp 64-117).

Des polymères miscibles ou compatibles sont répertoriés dans la littérature, voir par exemple J. Brandrup and E.H. Immergut : Polymer Handbook, 3rd Edition, Wiley & Sons 1979, New York 1989, pp. VI/348 à VI/364 ; O. Olabisi, L. M. Robeson and M. T. Shaw : Polymer Miscibility, Academic Press, New York 1979, pp. 215-276 ; L.A. Utracki : Polymer Alloys and Blends, Hanser Verlag,

Münich 1989. Les listes figurant dans ces références sont données à titre illustratif et ne sont, bien entendu, pas exhaustives.

De la même manière que pour les diblocs de l'art antérieur, la synthèse des triblocs conduit à des mélanges car ils contiennent des petites quantités de diblocs et de monoblocs (homopolymères). La demanderesse a constaté de manière surprenante que dans le cas des triblocs ces produits secondaires n'étaient pas préjudiciables aux propriétés mécaniques de la composition selon la présente invention à la différence des compositions de l'art antérieur à base de dibloc et de PVDF ou de PVC. Pour ces dernières compositions connues, la présence de ces homopolymères est particulièrement néfaste pour les propriétés du matériau et nécessite donc impérativement une purification coûteuse.

Ainsi la composition selon l'invention comportant un copolymère à au moins trois blocs A, B et C peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

De même, la composition selon l'invention comportant un copolymère à au moins trois blocs A, B et C peut contenir, comme produits secondaires de sa synthèse, un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

En effet, la synthèse d'un copolymère à au moins trois blocs A, B et C se fait préférentiellement en réunissant successivement le bloc A au bloc B puis au bloc C ou inversement le bloc C au bloc B puis au bloc A suivant la nature des trois blocs A, B et C. Le bloc A étant par définition celui qui est compatible avec la résine ou les résines thermoplastiques compatibles X_1 à X_n .

Avantageusement, le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

Le copolymère à blocs comportant au moins trois blocs A, B et C est tel que le bloc A est relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une ou plusieurs liaisons simples covalentes. Dans le cas de plusieurs liaisons covalentes, entre le bloc A et le bloc B et/ou entre le bloc B et le bloc C, il peut y avoir un seul motif ou un enchaînement de motifs servant à joindre les blocs entre-eux. Dans le cas d'un seul motif, ce dernier peut provenir d'un monomère dit modérateur utilisé

dans la synthèse du tribloc. Dans le cas d'un enchaînement de motifs, celui-ci peut être un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire. Un tel oligomère peut relier le bloc A au bloc B et le même oligomère ou un oligomère différent peut relier le bloc B au bloc C.

Avantageusement, la composition selon l'invention, se caractérise en ce qu'elle contient :

- de 25 à 95 %, avantageusement d'au moins 50% et de préférence de 65 à 95% en poids de la ou des résines thermoplastiques X_1 à X_n ,

- le complément (à 100 %) en poids du copolymère comportant les trois blocs A, B et C reliés en eux, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) avec le copolymère à blocs,

et en ce que le copolymère à blocs comporte :

- 20 à 93 parties en poids de séquences A

- 5 à 68 parties en poids de séquences B

- 2 à 65 parties en poids de séquences C.

Lorsque la composition ci-dessus contient plusieurs copolymères blocs comportant chacun les trois blocs A, B et C les quantités indiquées ci-dessus en parties en poids correspondent à la somme de toutes les séquences de type A, B et C respectivement.

De très nombreuses compositions peuvent être avantageusement obtenues selon la présente invention. Une liste non exhaustive est indiquée ci-après:

a) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate),

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, et ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

b) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate) PC, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de cyclohexyle)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

c) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(butylène téréphtalate) PBT, et

- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

d) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(oxyéthylène) POE, et
- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

e) Une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(propylène) PP, et
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de nonyle)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

- f) une composition qui contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(amide) PA,
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(caprolactone)-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

- 25 Dans le cas d'une résine fluorée ou de plusieurs résines fluorées compatibles, de préférence la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise
- 30 en nombre (M_n) supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,

- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,
les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorée(s)
avec le copolymère à blocs.

5 De préférence, la composition comprend du poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) en tant que résine fluorée thermoplastique et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène) PMMA-PB-PS.

Les compositions selon l'invention contenant au moins 50 %, et de préférence de 65 à 95 %, de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-
10 cristalline(s) présentent une résistance aux chocs, un allongement à la rupture et une augmentation du seuil de plasticité (résistance à la déformation sous contrainte, absence de striction et de blanchiment lors de traction) améliorés tout en conservant un module élevé, donc une certaine rigidité et présentent un caractère semi-cristallin.

15 Ces compositions peuvent être utilisées pour la réalisation de matériaux soumis à des contraintes dans des conditions de haute et/ou de basse température, au contact de substances particulièrement agressives (telles qu'hydrocarbures, acides forts, solvants, bases minérales et organiques) au cours desquelles leurs propriétés de résilience sont particulièrement requises.

20 Les compositions préférées sont celles qui contiennent au moins 10 % de copolymère(s) tribloc(s) ABC (par rapport à la masse totale résine(s) fluorée(s) + tribloc(s) ABC).

Les compositions selon l'invention à base de résine fluorée telles que définies ci-dessus sont particulièrement adaptées pour la fabrication de gaines
25 d'étanchéité de conduites métalliques flexibles pour l'extraction et/ou le transport de gaz et d'hydrocarbures dans les industries pétrolière et gazière. Ces gaines d'étanchéité se présentent en général sous forme de tubes monocouches ou multicouches, fabriqués par extrusion ou co-extrusion dans lesquels on insère ensuite la conduite métallique flexible ou bien formés directement sur la conduite
30 flexible.

Dans le cas d'une résine vinylique ou de plusieurs résines vinyliques compatibles, de préférence, la composition selon l'invention se caractérise en ce

qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) vinylique(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de M_n supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹,

5 constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B,
- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C,

les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s)

10 vinyliques(s) avec le copolymère à blocs.

De préférence, la composition comprend du poly(chlorure de vinyle) (PVC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

Avantageusement, la composition comprend du poly(chlorure de vinyle) chloré (PVCC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un
15 copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

Les compositions comprenant au moins 50 % en poids de résine(s) vinyliques(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s), et de préférence de 60 à 95 %, présentent une résistance aux chocs et une température Vicat améliorées par
20 rapport aux résines PVC seules ou mélangées à des additifs chocs classiques.

Ces compositions vinyliques peuvent par exemple être utilisées pour la réalisation de profilés de fenêtres, de tubes, coffrets et boîtiers électriques, films, plaques, bouteilles mono- et multicouches.

Dans le cas d'une résine styrénique ou de plusieurs résines styréniques
25 compatibles, de préférence la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) thermoplastique(s) styrénique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de M_n supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹,
30 constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,

- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C, les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) styrénique(s) avec le copolymère à blocs.

De préférence, la composition comprend du poly(styrène) en tant que résine
5 styrénique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle).

En général, la résine styrénique thermoplastique semi-cristalline est syndiotactique.

La composition selon l'invention peut aussi contenir un ou plusieurs
10 polymère(s) thermoplastique(s) D compatible(s) avec les séquences C, D étant présent en une quantité inférieure à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) X_1 à X_n et du ou des copolymère(s) à blocs avec éventuellement ses produits secondaires.

Les polymères D peuvent être soit des homopolymères soit des
15 copolymères statistiques. Pour des triblocs ayant des séquences C dérivant du styrène, on peut citer en tant que polymère D, le poly(phénylène éther), le poly(vinyléther) et le poly(méthylphénysiloxane).

Avantageusement, un procédé de préparation d'un matériau ou d'un objet à partir de la composition selon l'invention se caractérise en ce qu'il comporte
20 les étapes suivantes :

-on mélange à l'état fondu la ou les résine(s) thermoplastique(s) X_1 à X_n avec le ou les copolymère(s) à blocs et éventuellement le ou les polymère(s) thermoplastique(s) D et en présence éventuellement d'additifs et/ou de charges qui peuvent rester dans un état solide,

25 - le liquide ou la matière fondue (avec éventuellement les charges en suspension) ainsi obtenu(e) est refroidi(e) pour donner un matériau ou un objet à l'état solide.

Ce procédé qui consiste à mélanger la ou les résine(s) fondue(s) avec le ou les copolymère(s) fondu(s) se distingue par sa simplicité de mise en oeuvre. Il
30 conduit par refroidissement à un matériau ayant une structure caractéristique.

Les compositions selon l'invention conduisent à des matériaux ou des objets présentant en général une morphologie spécifique extrêmement fine et régulière

qui peut être obtenue par le procédé comprenant un simple mélange à l'état fondu des constituants et ne nécessite pas de techniques de mélange ou de dispersion draconiennes. De plus cette morphologie se conserve pour les objets formés notamment par injection ou extrusion du matériau (par exemple en
5 granulés) soumis à un nouveau cycle de fusion puis refroidissement.

Le matériau ou objet ayant une composition selon l'invention peut être caractérisé par la structure hétérogène spécifique suivante :

-la structure est formée d'une phase continue (matrice) formée essentiellement de la ou des résines thermoplastiques X_1 à X_n contenant une
10 phase discontinue dispersée de manière très régulière en nodules d'une taille D_n inférieure à 0,5 micromètre,

-chaque nodule comporte une zone interne constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C et une zone périphérique externe contenant les blocs B des copolymères à au moins trois blocs A, B et C reliés entre eux dans
15 cet ordre, cette zone périphérique entourant de manière continue ou discontinue la zone interne.

La mise en œuvre industrielle des compositions utilise avantageusement les triblocs avec leurs produits secondaires de leur synthèse. Dans ce cas, la morphologie change légèrement et on obtient un matériau ou objet, caractérisé
20 en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C et que la structure hétérogène spécifique à cette composition est modifiée par le fait que la zone interne des nodules, constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C, entoure un ou plusieurs domaines
25 constitués essentiellement de blocs B du dibloc B-C.

Avantageusement, on choisit les proportions massiques relatives de résines thermoplastiques semi-cristallines et de triblocs de manière à ce que les nodules aient une taille D_n allant de 30 à 350 nanomètres.

De préférence, le choix est fait pour que les nodules aient une taille D_n
30 allant de 60 à 250 nanomètres.

Généralement, le matériau ou objet est également caractérisé en ce que la distance entre deux nodules voisins D_i est comprise entre 1,1 et 5 fois la valeur de la taille D_n . On constate que cette distance D_i est sensiblement constante et cela indique une répartition très homogène des nodules dans le matériau.

5 Cette répartition très homogène est un des avantages majeur de l'invention, car il est possible d'introduire à un taux pondéral très élevé le copolymère à blocs tel que défini dans la revendication 1, sans observer de coalescence préjudiciable aux propriétés du matériau ou de l'objet.

10 Parmi les résines thermoplastiques semi-cristallines, on peut notamment citer

* les résines fluorées connues pour leur bonne tenue thermique, leur résistance chimique, notamment aux solvants, résistance aux intempéries et aux rayonnements, (UV, etc.), leur imperméabilité aux gaz et aux liquides, leur qualité d'isolants électriques.

15 On citera tout particulièrement les homo- et copolymères de fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère fluoré tel que le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3), le tétrafluoroéthylène (TFE),

20 - les homo- et copolymères de trifluoroéthylène (VF3),
- les copolymères, et notamment terpolymères, associant les restes des motifs chlorotrifluoroéthylène (CTFE), tétrafluoroéthylène (TFE), hexafluoropropylène (HFP) et/ou éthylène et éventuellement des motifs VF2 et/ou VF3

25 * les résines polyamides ou PA qui contiennent des motifs aliphatiques et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

On peut citer les résines obtenues par polycondensation d'un ou plusieurs lactames, d' α,ω -aminoacides ou par une polycondensation sensiblement stoechiométrique d'une ou plusieurs diamine(s) aliphatique(s) et
30 d'un ou plusieurs diacide(s) carboxylique(s) aliphatique(s).

Les lactames préférés sont le caprolactame, le décalactame, l'undécalactame, le dodécalactame.

Les α,ω -aminoacides préférés sont les acides 6-aminohexanoïque, 10-aminodécanoïque, 11-aminoundécanoïque, 12-aminododécanoïque.

5 La chaîne carbonée des α,ω -diamines aliphatiques peut être linéaire (polyméthylènediamine) ou ramifiée et contient de préférence jusqu'à 12 atomes de carbone. Des diamines préférées sont l'hexaméthylènediamine (HMDA), la dodécaméthylènediamine.

10 La chaîne carbonée des α,ω -diacides carboxyliques aliphatiques peut être linéaire ou ramifiée. Les diacides préférés sont les acides adipique, azélaïque, sébacique et 1,12-dodécandioïque.

A titre d'illustration de telles résines PA, on peut mentionner :

15 le polyhexaméthylèneadipamide (PA-6,6),
le polyhexaméthylènesébacamide (PA-6,10),
le polyhexaméthylènedodécanediamide (PA-6,12),
le poly(undécanoamide) (PA-11),
le polylauryllactame (PA-12),
le polydodécaméthylènedodécanediamide (PA-12,12)
les copolymères des précédents.

20 Les PA ont une masse moléculaire moyenne en nombre M_n en général supérieure ou égale à 5 000 g.mol⁻¹. Leur viscosité inhérente (mesurée à 20 °C pour un échantillon de 0,5 g dans 100 g de méta-crésol) est en général supérieure à 0,7.

25 * les polyoléfines et notamment le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), les polyisoprènes, le poly-1, butène, les copolymères d'oléfines tels que PP/PE, PP/polyisoprène ;

30 * les résines vinyliques ayant un certain degré de cristallinité et notamment le polychlorure de vinyle (PVC) avec des segments syndiotactiques, le PVC chloré (PVCC) et le chlorure de vinylidène (PVDC), le PS syndiotactique, éventuellement copolymérisées ;

* les polyesters et notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT) ;

* les polycarbonates (PC) parmi lesquels on peut citer le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylène isopropylidène-1,4 phénylène), le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylèneméthylène-1,4 phénylène), le poly(oxycarbonyloxy-1,4 phénylènethio-1,4 phénylène) ;

5 * les polyoxyalkylènes et notamment les polyoxyméthylènes (POM), polyoxyéthylènes (POE), polyoxypropylènes (POP) ;

* les polycétones aliphatiques et notamment les copolymères (éthylène-cétone) alternés et les terpolymères (éthylène-cétone-propylène).

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les homo- et
10 copolymères de VF2 , le PVC, le PVCC, le POE et les PC, on citera tout particulièrement celles qui dérivent d'(alkyl)acrylate d'alkyle et par exemple de méthacrylate de méthyle (MAM) et/ou d'acrylate de méthyle et/ou celles dérivant d'acétate de vinyle. De manière avantageuse, on préfère les séquences PMMA, de préférence syndiotactiques. On peut également citer les copolymères
15 statistiques de butadiène et d'acrylonitrile contenant de 23 à 45 % d'acrylonitrile, les copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 65 à 75 % d'acétate de vinyle, et les copolymères statistiques de styrène et d'acrylonitrile contenant 28 % d'acrylonitrile qui sont compatibles avec le PVC.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les résines PA, on
20 citera tout particulièrement celles qui dérivent de caprolactone et/ou de méthacrylate de glycidyle et/ou d'acide (méth)acrylique. On peut également citer les copolymères statistiques de p(2-hydroxyhexafluoroisopropyl)styrène et de styrène qui sont compatibles avec les PA-6 et PA-12.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec le polypropylène, on
25 citera celles qui dérivent de méthacrylate de nonyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polyesters et les polyoxyméthylènes, on citera celles qui dérivent de (méth)acrylate(s) d'alkyle.

A titre d'exemple de séquences A compatibles avec les polycarbonates, on citera celles qui dérivent du méthacrylate de méthyle.

30 Parmi les séquences B, on peut citer les polymères obtenus à partir d'acrylates d'alkyle, tels que par exemple l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyl et de préférence les diènes tels que butadiène, isoprène, éventuellement

partiellement ou totalement hydrogénés et de manière particulièrement avantageuse ceux dont la Tg est la plus faible, par exemple le polybutadiène-1,4 de Tg (vers -90°C) inférieure à celle du polybutadiène-1,2. (vers 0°C).

Parmi les blocs ou séquences C des copolymères triblocs ABC, on peut
5 citer les séquences qui dérivent de composés vinylaromatiques tels que styrène, α -méthyl styrène, vinyltoluène, et celles qui dérivent d'alkyl esters des acides acrylique et/ou méthacrylique ayant de 1 à 18 atomes de carbone dans la chaîne alkyle.

Les triblocs qui contiennent des séquences dérivant d'(alkyl)acrylate
10 d'alkyle peuvent notamment être préparés par polymérisation anionique par exemple selon les procédés décrits dans les demandes de brevet EP 524.054 et EP 749.987.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir divers additifs et/ou charges et/ou colorants et/ou pigments, organiques ou minéraux,
15 macromoléculaires ou non, bien connus dans la littérature.

A titre d'exemples non limitatifs de charges insolubles dans ces compositions, on peut citer le mica, l'alumine, le talc, le dioxyde de titane, le noir de carbone, les fibres de verre, de carbone, des composés macromoléculaires.

A titre d'exemples non limitatifs d'additifs, on peut citer les agents anti-U.V.,
20 les agents ignifugeants, les agents de transformation ou processing aids.

La somme de ces additifs et charges divers représente en général moins de 20 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) + tribloc(s).

A titre d'exemple, dans les gaines d'étanchéité multicouches décrites dans le brevet US 5.601.893, le polymère peut être avantageusement remplacé par
25 une composition fluorée selon la présente invention.

Ces compositions sont également bien adaptées pour la réalisation de pièces de génie chimique, notamment sous forme de tuyaux, de tubes, ainsi que pour la réalisation d'objets dans le domaine des industries du bâtiment et des travaux publics, tels que gaines de câbles, haubans ainsi que de films et de
30 feuilles mono- ou multicouches pour tout genre d'industrie. Ces compositions peuvent être soumises à une mise en forme par extrusion-soufflage pour conduire à des films.

A titre d'exemple de gaines, de fils, torons, câbles et haubans, on citera celles décrites dans les demandes de brevet EP 671.502 et EP 671.746 où le polymère peut être remplacé par une composition selon la présente invention.

Ces compositions fluorées présentant des propriétés de résistance à la
5 déformation sous contrainte et notamment une diminution, voire dans certains cas la suppression, de la chute de module au-delà du seuil de plasticité ce qui leur permet d'être utilisées pour la réalisation d'articles et de matériaux nécessitant lors de leur mise en place une déformation sous contrainte, c'est typiquement le cas pour la rénovation de conduits de réseaux de distribution de
10 gaz naturel où l'on procède au chemisage de tubes en matière plastique qui peuvent ainsi être insérés dans des conduits existants en général métalliques.

Les compositions selon l'invention à base de résine PA peuvent avantageusement être utilisées pour la réalisation d'articles pour l'industrie automobile, du bâtiment, des sports et des loisirs (canalisations, tubes, pare-
15 chocs, pièces de carrosserie, pièces techniques, plaques moulées, thermoformées, poudres pour le revêtement de substrats, etc.).

En plus de la description ci-dessus, la partie expérimentale suivante avec les photographies annexées permettront de mieux comprendre la présente invention. Les exemples sont donnés à titre purement illustratif sans vouloir
20 limiter l'invention.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les photographies sont prises par microscopie électronique avec une technique de marquage sélectif des doubles liaisons présentes dans les polymères. Dans ces photographies, le caractère μ signifie micromètre (μm).

25 Ces photographies apparaissent dans les figures suivantes :

Figure 1 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 1

Figure 2 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 2

Figure 3: Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 3

Figure 4 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple comparatif 6
30 (essai 2)

Figure 5 : Agrandissement de la Figure 1

Figure 6 : Agrandissement de la figure 2

Figure 7 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 7, essai 9 du tableau 9

Figure 8 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 7, essai 4 du tableau 9

5 Figure 9 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 9, essai 6 du tableau 12

Figure 10 : Morphologie du matériau obtenu dans l'exemple 9, essai 6 du tableau 12 après endommagement par choc

Figure 11 : Courbe d'allongement des matériaux de l'exemple 8

10

Protocole d'étude des matériaux par microscopie électronique

On prélève un petit échantillon d'un matériau ou d'un objet qui ont été mis en forme à partir d'une composition selon l'invention ou d'une composition ne faisant pas partie de l'invention (à titre de comparaison).

15 On pratique sur cet échantillon une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nanomètres à l'aide d'un ultra-microtome. En fonction de la rigidité de l'échantillon et afin d'obtenir une coupe de qualité, il peut s'avérer nécessaire de refroidir l'échantillon à couper jusqu'à -100°C.

20 Dans le cas où les blocs B proviennent de la polymérisation de diènes comme par exemple le butadiène ou l'isoprène, les motifs monomériques de ces blocs B contiennent des doubles liaisons qui réagissent avec le tétraoxyde d'osmium (OsO_4).

25 On expose la coupe obtenue pendant 15 à 30 minutes à une vapeur de OsO_4 . Cette exposition permet de marquer sélectivement l'emplacement des nanodomaines constitués de poly(diène). La coupe ainsi traitée est observée à l'aide d'un microscope électronique à transmission. Les nanodomaines constitués de blocs B apparaissent en sombre sur un fond clair.

30 Dans le cas où les blocs C comportent des radicaux phényle notamment pour les poly(styrène), les nanodomaines correspondants apparaissent en gris léger par rapport au fond plus clair qui correspond à des domaines inertes au OsO_4 .

D'autres techniques de marquage sélectif de différents polymères en vue d'un examen par microscopie électronique sont connus dans la littérature. Ainsi on peut se reporter aux différentes méthodes décrites page 108 dans l'ouvrage Polymer microscopy (L.C. Sawyer et D.T. Grubb, Edition Chapman and Hall, London, New York, 1987).

Dans le cas où les blocs B sont formés d'un poly(diène) totalement hydrogéné, ceux-ci ne peuvent plus être révélés par du OsO₄. Par contre, on peut marquer les groupes Phényle du poly(styrène) qui forme dans certains cas les blocs C ou les blocs A, à l'aide du tétraoxyde de ruthénium.

Ainsi selon les techniques de marquage utilisées, les trois type de domaines correspondant respectivement à la matrice plus les blocs A compatibles, aux blocs B et aux blocs C pourront apparaître en microscopie électronique avec des contrastes différents.

Ainsi, par exemple pour révéler une structure multiphasique contenant un polyamide et une polyoléfine, on pourra utiliser un marquage sélectif des polyamides à l'aide de l'acide phosphotungstique.

Les produits commerciaux (ELF ATOCHEM) vendus sous la marque KYNAR® sont des homopolymères ou copolymères à base de PVDF :

Le KYNAR® 400 est disponible sous forme de poudre ; sa température de fusion est de 170°C

Le KYNAR® 710 est un homopolymère disponible sous forme de granulés ; sa température de fusion est de 170°C et sa viscosité mesurée avec un rhéomètre capillaire à 230°C et 100 S⁻¹ est de 600-750 Pa.s.

Le KYNAR® 720 est un homopolymère

T_f = 170°C

V = 750-1050 Pa.s dans les mêmes conditions que ci-dessus.

Le KYNAR® 740 est un homopolymère

T_f = 170°C

V = 1750-2150 Pa.s mesurée comme ci-dessus.

Un tribloc désigné par PMMA-PB-PS correspond à un terpolymère tribloc Poly (méthyle méthacrylate-*b*-butadiène-*b*-styrène).

Exemple 1

Un tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) dont la M_n des séquences PMMA est 50000 g.mol⁻¹, celle des séquences PB est 15000 et celle des blocs PS est 35000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

Le tribloc brut issu de la synthèse anionique est purifié au moyen d'une extraction solide-liquide en utilisant du cyclohexane comme solvant sélectif du dibloc poly(styrène)-poly(butadiène), le tribloc étant dans les conditions de reflux du cyclohexane pratiquement insoluble.

Une quantité précise du tribloc brut est pesée puis mise dans une cartouche d'extraction de type Soxhlet. Puis de manière classique l'extraction est mise en route. A la fin de l'extraction le tribloc purifié est contenu dans la cartouche et le dibloc poly(styrène)-poly(butadiène) dans le cyclohexane. Le dibloc est récupéré par évaporation du cyclohexane.

En ce qui concerne le tribloc purifié, la température de transition vitreuse des séquences PB, majoritairement de structure 1,4, est égale à -90°C. Les blocs PMMA, majoritairement syndiotactiques (>70%) ont une Tg de 130°C.

30 parties en poids de ce tribloc ABC purifié sont ensuite malaxées pendant 4 min à 215 °C dans un mélangeur Brabender avec 70 parties en poids de PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR® 710 d'indice de fluidité à chaud (MFI) 20 cm³/10 min mesuré selon la norme ISO 1133 à 23°C sous une charge de 5 kg. Le mélange obtenu est calandré puis pressé à 200°C pour donner un matériau sous la forme de plaques d'épaisseur 1 mm.

On évalue la résistance à la traction (allongement à la rupture), la rigidité, l'aspect et les propriétés d'allongement à la rupture dans les conditions indiquées ci-dessous :

♦ Résistance à la traction (allongement à la rupture)

On mesure l'allongement à la rupture (ϵ_r) du matériau ainsi que celui du KYNAR® 710 seul et du tribloc seul selon la norme ISO R 527. A température ambiante, l'allongement à la rupture ϵ_r de la composition est égal à 400-450 % alors que l'allongement à la rupture ϵ_r du KYNAR® 710 seul mesuré dans les

mêmes conditions opératoires est égal à 130 % et celui du tribloc seul égal à 6 %. On n'observe pas de blanchiment au passage du seuil de plasticité de la composition qui ne s'endommage pas : aucune cavité n'est formée, la zone déformée est transparente.

5 ♦ Rigidité/Tenue thermique

Le module élastique du mélange (1500 MPa) est supérieur à celui du KYNAR®710 (1.200 MPa) de la température ambiante jusqu'à 60 °C ; par contre, au-delà de 60 °C le PVDF seul de module élastique 200 MPa est plus rigide que le mélange selon l'invention dont le module élastique est de 150 MPa.

10 ♦ Aspect visuel

Les plaques de mélange PVDF+tribloc sont transparentes alors que des plaques en KYNAR® 710 de même épaisseur sont turbides.

♦ Examen de la morphologie du matériau (voir Figure 1)

15 Sur un échantillon du matériau, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nanomètres (nm) à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 30000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 1 : les domaines de couleur sombre de taille
20 inférieure à 0,02 µm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA. Les domaines B sombres entourent de façon discontinue des microdomaines plus clairs constitués des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 µm. On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de
25 la matrice est très fine et très homogène.

♦ Résistance à la pliure

On évalue la résistance à la pliure du matériau obtenu en pliant manuellement une éprouvette de type ISO 1/2 de 2 mm d'épaisseur perpendiculairement à son épaisseur. On constate qu'au niveau de la pliure
30 l'éprouvette ne blanchit pas, ce qui n'est pas le cas pour une éprouvette de mêmes dimensions en KYNAR® 710.

♦ Tenue chimique

Le tribloc ABC est soluble à 23 °C dans le toluène alors que la composition préparée précédemment et placée pendant 40 jours à 23 °C dans le toluène ne présente qu'un gonflement léger (augmentation massique de 2 %).

Exemple 2

5 Le tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 est mélangé à un PVDF homopolymère vendu sous la dénomination commerciale KYNAR®720 (MFI = 10 cm³/10 min mesuré selon la norme ISO 1133 à 230 °C sous une charge de 5 kg), dans les rapports massiques suivants :

Essai 1 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (07/93)

10 Essai 2 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (15/85)

Essai 3 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (22/78)

Essai 4 : mélange Tribloc/KYNAR® 720 (30/70)

Les mélanges sont réalisés en extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, sont semi-cristallins et leur température de fusion est sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Mining à 230°C
15 soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques :

◆ Rigidité

Le module élastique E est mesuré en flexion trois points, selon la norme
20 ISO 178-93 à 23°C.

◆ Résistance aux grandes déformations

La mesure est réalisée sur une éprouvette ISO 1/2 (épaisseur 2 mm), avec une machine de traction Instron, à une vitesse de 25 mm/min, à une température de 23°C, selon la norme ISO R527. La déformation de l'éprouvette
25 est suivie à l'aide d'un extensomètre laser. Chaque essai est réalisé sur au moins cinq éprouvettes différentes. On mesure pour chacune d'entre elles :

Allongement au seuil de plasticité : ϵ_y

Contrainte au seuil de plasticité : σ_y

Allongement à la rupture : ϵ_r

30 Contrainte à la rupture : σ_r

◆ Résistance aux chocs

La mesure est réalisée sur une machine de choc Charpy instrumenté, MGV ZWICK REL 1852, à 23°C, distance entre appuis 60 mm, à différentes vitesses d'impacteurs : 1 et 2 m.s⁻¹. La mesure est effectuée sur des barreaux de 4,4x9,7x80 mm, non entaillés. La grandeur mesurée est l'énergie dissipée par l'échantillon lors de sa rupture, exprimée en joule. Lorsque le choc n'induit pas la rupture du barreau, le matériau est dit non cassant (NC).

A titre comparatif, on pratique les mêmes tests sur des échantillons de KYNAR®720 (Témoin1). L'ensemble des résultats est réuni dans le tableau 1.

10

Tableau 1

N° essai	E (Mpa)	ε_y (%)	σ_y (MPa)	ε_r (%)	σ_r (MPa)	E Choc (1m/s)	E Choc (2m/s)
Témoin1	1.580	8,5±0,5	48±1	110±10	37±2	8.2±0.5	6,5±0,5
Essai 1	1.460	10±0,5	41±1	280±10	41±2	3.6±0.5	x
Essai 2	1.460	11,5±0,5	37±1	260±10	49±2	3.7±0.5	x
Essai 3	1.400	11±0,5	35,51±	235±10	47±2	NC	10,6±0,5
Essai 4	1.400	12±0,5	31±1	210±10	45±2	NC	NC

NC : l'échantillon ne casse pas

On apprécie l'influence de la température sur l'allongement à la rupture ε_r de la composition de l'essai N° 4 et sur le PVDF seul. Les résultats sont réunis dans le tableau 2.

15

Tableau 2

N° essai	ε_r à 20 °C(%)	ε_r à 0 °C (%)	ε_r à -10 °C(%)
Témoin1	100±10	22±4	21±5
Essai 4	200±10	147±5	68±15

20

On apprécie l'influence du vieillissement sur les matériaux en pratiquant sur des échantillons un recuit à 120 °C pendant 15 h. On mesure l'allongement à

27

la rupture à 23 °C avant et après le recuit. Les résultats sont réunis dans le tableau 3.

5

Tableau 3

N° essai	ϵ_r avant recuit (%)	ϵ_r après recuit (%)
Témoin1	110±10	65±10
Essai 1	280±10	85±10
Essai 2	260±10	110±10
Essai 3	235±10	250±10
Essai 4	210±10	230±10

On mesure le volume spécifique (V_{spec}) des matériaux 1 à 4 ainsi que du témoin à 230 °C d'une part et à 30 °C d'autre part et calcule le retrait volumique (volume spécifique à 230 °C/volume spécifique à 30 °C*100). Les résultats sont réunis dans le tableau 4.

10

Tableau 4

N° essai	V_{spec} à 230 °C (cm ³ /g)	V_{spec} à 30 °C (cm ³ /g)	Retrait (%)
Témoin1	0,6764	0,5624	16,8
Essai 1	0,6963	0,5858	16,3
Essai 2	0,7085	0,597	15,7
Essai 3	0,7463	0,6394	14,3
Essai 4	0,7637	0,6576	13,9

15

◆ Stabilité du matériau (non-exsudation du tribloc)

A l'aide d'une balance thermogravimétrique Perkin Elmer, TGA7, on détermine la variation massique de morceaux de masse 20 mg prélevés sur les

éprouvettes des essais 1 à 4 après 1 h à 200 °C sous air ; la variation est inférieure à 1 %.

A titre comparatif, on mesure la variation massique d'un morceau d'éprouvette de même masse constituée de 90 parties en poids de KYNAR 720 et de 10 parties en poids de Butylbenzènesulfonamide BBSA (plastifiant); sa variation est égale à 10 %.

♦ Examen de la morphologie du matériau (voir Figure 2)

L'examen au microscope à transmission (MET) à un grossissement de 30.000 d'une coupe de la composition de l'essai 1 (qui a subi un traitement identique à celui décrit à l'exemple 1) et qui ne contient que 7 parties en poids de tribloc, montre également une dispersion fine et régulière de nodules de PB de taille inférieure à 0,02 µm au sein de la matrice PVDF+ blocs PMMA.

La taille des nodules D_n est identique à celle du mélange plus riche en même tribloc de l'exemple 1 (voir Figure 1).

La distance internodule D_i est plus importante que celle de l'exemple 1, car le nombre de nodules par unité de volume est beaucoup plus faible.

Les domaines B sombres entourent de façon plus ou moins continue des microdomaines plus clairs constitués des blocs PS dont la taille est comprise entre 0,05 et 0,07 µm. On constate que la dispersion de ces nodules multiphasiques PB et PS au sein de la matrice est très fine et très homogène. La photographie correspondante est présentée à la Figure 2.

Exemple 3 (voir Figure 3)

Dans une extrudeuse bi-vis ZKS à 240°C, on mélange 25 parties en poids de tribloc ABC PMMA-PB-PS (50/15/35) de l'exemple 1 et 65 parties en poids de KYNAR® 720 et 5 parties en poids d'un dibloc B-C ; ce dibloc PB-PS (30/70) est un sous-produit de la polymérisation anionique du tribloc ABC et est constitué d'un bloc PB de M_n 15000 g.mol⁻¹ et d'un bloc PS de M_n 35000. Le mélange obtenu est semi-cristallin et sa température de fusion sensiblement égale à celle du PVDF pur (170°C). Les granulés obtenus sont injectés sur une presse Mining à 230°C soit sous forme d'éprouvettes de 2 mm, soit sous forme de barreaux de 4 mm d'épaisseur dont on mesure les propriétés mécaniques et la tenue

chimique. Les résultats obtenus sont sensiblement identiques à ceux du matériau de l'essai N° 4 de l'exemple 2.

Sur un échantillon du matériau, on pratique une coupe d'épaisseur comprise entre 40 et 60 nm à l'aide d'un Ultra microtome. On expose cette coupe pendant 15 à 30 min à de la vapeur de tétraoxyde d'osmium et on observe ensuite la coupe ainsi traitée au microscope électronique à transmission à un grossissement de 50000. La photographie de l'image observée est présentée à la Figure 3 : les nodules de couleur sombre de taille inférieure à 0,02 μm sont constitués des blocs B incompatibles avec la matrice de couleur claire constituée du mélange PVDF + blocs PMMA. Certains de ces blocs B sont contenus dans une zone périphérique externe de chaque nodule et entourent de manière discontinue la zone interne du module qui ressort en gris. D'autres blocs B sont situés à l'intérieure de cette zone interne. On peut émettre l'hypothèse raisonnable que ces derniers nanodomains de blocs B proviennent des diblocs B-C : Poly(butadiène-*b*-styrène) par comparaison avec la morphologie obtenue à l'exemple 1 où le tribloc ne contient pas de diblocs B-C. En effet les blocs B-C ont plus d'affinité avec les blocs C de la zone interne des modules que les triblocs A-B-C qui sont tiré vers la matrice par les blocs A compatibles avec celle-ci.

On constate une dispersion tout aussi fine et homogène des nodules au sein de la matrice que pour les compositions selon l'invention ne contenant pas de dibloc B-C.

Exemple 4

On prépare un tribloc ABC PMMA-PB-PS (58/11/31) dont la M_n des séquences PMMA est 58000 g.mol^{-1} , celle des séquences PB est 11000 et celle des blocs PS est 31000 est préparé selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987.

On mélange ce tribloc avec du KYNAR® 720 et un tribloc C-B-C soit PS-PB-PS (15/70/15) de M_n 100000 g.mol^{-1} dans les conditions opératoires de l'exemple 2.

30

On mesure la résistance au choc Charpy avec entaille des matériaux obtenus à 23, 0 et -10 °C avec une vitesse d'impact de 1 m.s⁻¹ comme indiqué à l'exemple 2.

Les proportions massiques des constituants (PVDF, A-B-C et C-B-C) de chacun des matériaux testés et les résultats de tests de résistance au choc à 23, à 0 et à -10 °C sont réunis dans le tableau 5.

Tableau 5

N° essai	mPVDF	mABC	mCBC	mCBCx100	mBx100	Résistance au choc		
				m(PVDF + ABC)	m(ABC + CBC)	C signifie Cassé N C signifie Non Cassé		
						23°C	0°C	-10°C
Témoin2	100	0	0	0	0	C	C	C
Essai 5	75	25	0	0	2,75	N C	C	C
Essai 6	75	18,75	6,25	6,7	6,2	N C	N C	N C
Témoin3	75	13,25	11,75	15	9	N C	N C	C
Essai 7	85	7	8	8,7	6,2	N C	C	C

10 Exemple 5

25 parties en poids du tribloc de l'exemple 2 sont mélangées à 75 parties en poids de PVC semi-cristallin vendu sous la dénomination commerciale GB 1150 dans une extrudeuse bi-vis Haake à 190 °C. A l'aide d'une filière plate placée en sortie d'extrudeuse, on extrude des bandes d'épaisseur 4 mm et de largeur 35 mm dans lesquelles on découpe des éprouvettes pour évaluer la température de ramollissement sous contrainte (température Vicat) selon la norme ISO 306-94 sur 5 échantillons et calcule l'écart-type correspondant ainsi que la résistance au choc selon la norme ISO 179-93.

A titre comparatif, on mesure la température Vicat et la résistance au choc de la résine PVC seule (Témoin 4) dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont réunis dans le tableau 6.

31
Tableau 6

N ° Essai	T _{Vicat} sous 50 N (°C)	Ecart-type (°C)	R choc à 23 °C (kJ/m ²)
Témoin 4	79,9	0,4	4
Essai 8	86,1	0,5	5

Exemple 6 comparatif (voir Figure 4)

Les essais suivants montrent l'inconvénient majeur de la présence d'un homopolymère produit secondaire habituel de la synthèse d'un dibloc.

Le dibloc poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle) PB-PMMA sans présence notable d'homopolymère est obtenu par la même voie de synthèse que le tribloc PS-PB-PMMA. Il a une M_n de 100000 g.mol⁻¹ et est composé de 50% de PMMA et de 50% de PB en moles en nombre. L'homopolymère PB a été séparé par une extraction solide-liquide avec du cyclohexane comme solvant.

Le matériau constitué de 70 % de PVDF, de 25 % du dibloc PB-PMMA + 5 % d'homopolymère PB est obtenu de la même manière que dans les exemples précédents.

On mesure l'allongement à la rupture des matériaux apparaissant dans le tableau 7 avec les résultats suivants :

Tableau 7

Essais comparatifs N°	Compositions % en poids	Allongement à la rupture selon le test ISO
1	100 % PVDF	50 %
2	75 % PVDF + 25 % dibloc PB-PMMA	> 200 %
3	70 % PVDF + 30 % dibloc PB-PMMA	> 200 %
4	70 % PVDF + 25 % dibloc PB-PMMA + 5 % homopolymère PB	10%

L'essai N°4 montre la perte de résistance à l'allongement provoquée par la présence de 5 % de poly(butadiène).

La morphologie de l'essai N°2 apparaît à la Figure 4. On observe des nodules remplis uniformément d'une teinte noire ou sombre. Cette teinte correspond au marquage des blocs Poly(butadiène) par le tétraoxyde d'osmium.

Ces blocs PB constituent donc l'intérieur des nodules.

Exemple 7 (Voir Figure 7 et 8)

Différents triblocs PMMA-PB-PS ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans EP 524054 ou EP 749987. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 8.

Tableau 8

Produit	% PMMA en poids	% PB en poids	% PS en poids	Total % en poids	M_n	I_p
ABC1	36	28	35	99	80 400	1,7
ABC2	31	22	46	99	100 000	1,9
ABC3	34	31	35	100	113 300	1,8
ABC4	50	29	21	100	90 000	2,2
ABC5	33	36	31	100	80 000	2,0

La masse molaire M_n de chaque tribloc est mesurée par chromatographie par exclusion stérique, les valeurs sont exprimées en g.mol⁻¹ en équivalent polystyrène. L'indice de polymolécularité I_p est défini par le rapport masse moléculaire en poids sur la masse moléculaire en nombre soit M_w / M_n .

Les fractions massiques en PMMA, PB et PS sont déterminées par RMN.

Ces produits contiennent une fraction de dibloc B-C (PS-PB) et d'homopolymère C (PS). B-C et C sont des intermédiaires de synthèse, ils ne représentent jamais plus de 25% du produit final.

Dans tous les cas, la température de transition vitreuse du bloc PB est de - 90°C. Les séquences PMMA sont syndiotactiques à plus de 70%. le bloc PMMA a une Tg de 135°C.

Procédé de préparation

- 5 Dans une extrudeuse Bi-vis ZKS entre 230°C et 240°C, on mélange un de ces cinq triblocs ABC ci-dessus avec un PVDF commercial de la société Elf Atochem. Les compositions des différents mélanges réalisés sont données dans le tableau 9 ci-après.

- 10 Les granulés obtenus sont injectés sur une presse mining sous forme de barreaux de 80x10x4mm dont on mesure les propriétés mécaniques. Notamment la résistance aux chocs par le test de CHOC CHARPY ENTAILLE à différentes températures selon la norme ISO 179/93-1eA.

Tableau 9

15

Matériau			Résilience moyenne (kJ/m2)				
		Composition	23°C	0°C	-10°C	-20°C	-30°C
Témoin 1	Kynar 740		10.6 F	10 F	9.6 F	9 F	6.6 F
Essai 1	Kynar 740/ABC1	90/10	31.5	15 F	15 F	12.6 F	11.6 F
Essai 2	Kynar 740/ABC1	85/15	47	26	16 F	13.6 F	12.4 F
Essai 3	Kynar 740/ABC1	80/20	55	55	52	22	16 F
Essai 4	Kynar 740/ABC1	75/25	55	55	52	49	18 F

34

Essai 5	Kynar 740/ABC2	85/15	32	15 F	15 F	14 F	12 F
Essai 6	Kynar 740/ABC2	75/25	36	32	19	17 F	15 F
Essai 7	Kynar 740/ABC3	85/15	51	18	15 F	14 F	11 F
Essai 8	Kynar 740/ABC3	75/25	54	53	42	21	15 F
Essai 9	Kynar 740/ABC4	80/20	45	45	40	17	13 F
Essai 10	Kynar 740/ABC5	85/15	37	37	33	16	12 F
Essai 11	Kynar 740/ABC5	80/20	37	35	33	23	12 F
Essai 12	Kynar 740/ABC5	75/25	39	38	37	32	22
Témoin 2	Kynar 400		30	17	15 F	15 F	12 F
Essai 13	Kynar 400/ABC1	80/20	98	95	85	80	60

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

5 Comparaison des essais 1 à 13 au témoin 1 :

Il est remarquable qu'un renforcement aux chocs soit obtenu avec tous les triblocs ABC testés

Comparaison des essais 1, 2, 3 et 4, comparaison des essais 5 et 6, comparaison des essais 7 et 8, comparaison des essais 10, 11 et 12 :

Nous constatons que l'amélioration est d'autant plus importante que le taux de tribloc est important dans la plage 10 à 25%. Ceci se traduit par un décalage vers les basses températures de la température de transition ductile/fragile. Cette propriété est essentielle pour de nombreuses applications.

Compromis module/choc :

Habituellement l'amélioration du choc se fait aux détriments du module.

Il est remarquable que cette amélioration des propriétés choc du PVDF soit obtenue d'une part sans baisse significative (<10%) du module de flexion du PVDF, d'autre part sans baisse de la température de fusion du matériau (<3°C)

Il est à noter que, pour la première fois à la connaissance de la demanderesse, un matériau constitué de plus de 80% de PVDF (essai 14), ayant un module sensiblement également au PVDF et une température de fusion sensiblement égale au PVDF présente un comportement ductile en Choc Charpy entaillé à -30°C.

Morphologie :

Tous ces matériaux ont une morphologie spécifique

La figure 8 correspond à l'essai 4. On constate que dans les nodules, des blocs PB apparaissent révélés à l'intérieur d'une zone interne constituée majoritairement de blocs C et entourée d'une zone périphérique externe continue formant une sorte d'anneau noir contenant les blocs PB des triblocs. Par différence avec l'exemple 1 dans lequel le tribloc ne contient pas de dibloc, l'examen des morphologies permet d'affirmer que les blocs PB situés à l'intérieur des nodules sont attribuables aux diblocs PS-PB.

La figure 7 correspond à l'essai 9. Elle montre une morphologie analogue à celle de l'essai 4 à un plus fort grossissement.

La régularité des domaines peut être légèrement altérée lors de la transformation (effet du cisaillement).

Remarque sur la transformation (facilité d'obtention de ces matériaux) :

De façon tout à fait surprenante nous avons constaté que les propriétés des matériaux obtenus ne sont pas dépendantes de l'état sous lequel se présentent

les produits avant mélange. Ainsi en mélangeant des granulés de PVDF et une poudre de tribloc on obtient les mêmes résultats qu'en mélangeant une poudre de PVDF et une poudre de tribloc, ou une poudre de PVDF et des granulés de tribloc, ou des granulés de PVDF et des granulés de tribloc.

5

Exemple 8

Dans une extrudeuse Bi-vis ZKS entre 230°C et 240°C, on mélange un tribloc ABC avec un PVDF commercial de la société Elf Atochem. Les compositions des différents mélanges réalisés sont données dans le tableau 8.

10

Les granulés obtenus sont injectés sur une presse mining sous forme d'éprouvettes ISO ½ (2mm d'épaisseur) dont on mesure le comportement en traction. La déformation de l'éprouvette est contrôlée à l'aide d'un extensomètre laser, la vitesse de traction est de 25mm/min, la température est contrôlée à 23°C. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement sont représentées

15

sur la figure 11 et les principaux résultats repris dans le tableau 10.

Tableau 10

Matériau			Comportement en traction	
		Composition	e _r (%)	Commentaire
Témoin 1	Kynar 740		60	Striction très marquée
Essai 1	Kynar 740/ABC4	85/15	70	Très faible striction
Essai 2	Kynar 740/ABC4	80/20	130	Pas de striction, Pas de seuil de plasticité détectable, déformation homogène
Essai 3	Kynar 740/ABC4	70/30	200	Pas de striction, seuil de plasticité à peine détectable, déformation homogène

20

Commentaire :

L'addition de tribloc ABC au PVDF modifie complètement son comportement en traction. Un matériau qui ne strictionne pas et qui se déforme de façon homogène est obtenu. Cette propriété est essentielle pour de nombreuses applications où

l'apparition d'un endommagement (striction) au-delà de 10% d'allongement est néfaste.

Il est surprenant que cette modification du comportement en traction soit obtenue sans diminution significative du module du matériau.

5 Réalisation de films :

A partir des granulés de ABC+PVDF des films ont été mis en oeuvre sur une microextrudeuse de marque Randcastle RCP0500. Le profil de température a été fixé à 210°C dans les deux premières zones de chauffe et à 185°C au niveau de la filière. Des films d'épaisseurs dont on peut contrôler l'épaisseur
10 entre 10µm et 400µm ont été obtenus.

Des essais de traction sur ces films ont été réalisés. Le film de PVDF (Kynar 740) strictionne, alors que les films obtenus par mélange du Kynar 740 avec 15% d'ABC1 et les films obtenus par mélange du Kynar 740 avec 15% d'ABC4 ne
15 présentent pas de striction et se déforment de façon homogène. Cette propriété est importante pour des applications en films ou sous forme de bulle dans l'extrusion-soufflage.

Elle permet aussi de réaliser des produits pour réaliser des liants de coextrusion.

Mesures de perméabilité aux essences et aux solvants.

20 A partir des films réalisés précédemment des mesures de perméabilité aux essences, au méthanol, au toluène, ont été réalisées. On constate que les matériaux ABC+PVDF conservent d'excellentes propriétés barrière.

La conjonction de ces excellentes propriétés barrière, du comportement particulier en traction (absence de striction) et les excellentes propriétés choc font
25 des matériaux ABC+PVDF des matériaux parfaitement adaptées à l'élaboration de tubes (mono ou multicouches) ou de pièces extrudées ou moulées servant à transporter ou à stocker des essences, des solvants organiques ou des fluides agressifs.

Exemple 9 : PVC + Tribloc PMMA-PB-PS

30 L'addition de tribloc ABC au PVC facilite la transformation de celui-ci. Ceci peut être mis en évidence par une mesure du temps nécessaire à obtenir une feuille fondue homogène sur une calandre à bi-cylindres contrarotatifs (il est noté

temps de fusion). De plus, l'addition de tribloc ABC conduit à un matériau dont les propriétés choc (mesuré selon la norme ISO179/93-1EA) et le Point Vicat (mesuré selon la norme ISO 306/94-B50) sont améliorés. Ce résultat est tout à fait surprenant en effet :

5 -les additifs choc classiques du PVC tels que les coreshell (MBS) et les coreshell acryliques conduisent à une diminution du point Vicat.

 -les additifs " chaleur " classiques du PVC permettent d'améliorer le point Vicat mais conduisent à une diminution des propriétés chocs.

10 Autre point surprenant, l'amélioration de toutes ces propriétés ne se fait pas aux détriments de la transparence du matériau.

 Différents triblocs PMMA-PB-PS ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans EP 524.054 ou dans EP 749.987. Leurs caractéristiques sont rappelées dans le tableau 11.

15

Tableau 11

Produit	%PMMA en poids	%PB en poids	%PS en poids	M _n	I _p
ABC1	36	28	35	80400	1.7
ABC4	50	29	21	90000	2.2

Effet sur la transformation

20 Plusieurs grades de PVC commerciaux d' Elf Atochem ont été utilisés, dont le Kwert varie entre 57 et 70. Ces produits ont été préformulés avec 2 parts de stabilisant thermique, 1.9 parts de lubrifiants externes et 1.5 parts de processing aid. Différents mélanges à sec ont été réalisés avec la même composition massique de 75% de PVC préformulé et de 25% de tribloc ABC.

25 Un de ses grades de PVC (KW67) a été formulé avec uniquement 0.6 part de lubrifiant et 2 parts de stabilisant thermique (sans processing aid), c'est le témoin n°4. Deux mélanges ont été réalisés avec 15 % et avec 25% de tribloc ABC. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12

Référence	Produit	Température des cylindres (°C)	Temps de mise en feuille (min)
Témoin 1	PVC KW57	190	12
Essai 1	Témoin1/ABC1 75/25	190	5
Essai 2	Témoin1/ABC4 75/25	190	9
Témoin 2	PVC KW67	200	29
Essai 3	Témoin2/ABC1 75/25	200	4
Essai 4	Témoin2/ABC4 75/25	200	12
Témoin 3	PVC KW70	215	7
Essai 5	Témoin3/ABC1 75/25	215	4
Essai 6	Témoin3/ABC4 75/25	215	6
Témoin 4	PVC KW67	190	> 30
Essai 7	Témoin4/ABC4 85/15	190	6
Essai 8	Témoin4/ABC4 75/25	190	5

5 Commentaires :

On constate que l'addition de tribloc réduit de façon significative le temps de mise en feuille du produit. Ceci constitue un avantage majeur de la formulation selon l'invention. D'autres produits ont le même effet, mais à notre connaissance aucun ne présente l'ensemble de propriétés de ces formulations (mise en oeuvre, Vicat, choc).

L'addition de tribloc ABC au témoin n°4 permet de transformer ce produit à 190°C alors qu'il ne peut être transformé seul à cette température.

Amélioration conjointe des propriétés Choc et du point Vicat

Avec le même protocole que décrit précédemment différentes feuilles de mélanges PVC+ABC sont réalisées sur calandre bi-cylindres. Les feuilles obtenues sont moulées sous forme de plaques de 4 mm d'épaisseur sous presse, à 195°C pendant 8min.

Dans ces plaques sont découpées des barreaux de 80x10x4mm afin de réaliser des mesures de Choc Charpy entaillé à 23°C selon la norme ISO179/93-1EA. Sur ces plaques, les mesures de point Vicat sont réalisées selon la norme ISO 306/94-B50. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 13.

5

Tableau 13

Référence	Produit	Résilience à 23°C (kJ/m2)	Température Vicat 50N (°C)
Témoin 2	PVC KW57	5.5 F	79.5
Essai 9	Témoin2/ABC4 85/15	20	81.4
Essai 10	Témoin2/ABC4 80/20	30	82.3
Essai 6	Témoin2/ABC4 75/25	64	82.9
Essai 11	Témoin2/ABC4 60/40	25	83.6

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

Structure

Tous ces matériaux ont une structure particulière comme décrit ci-après.

Ci joint un cliché de microscopie électronique en transmission réalisé sur un échantillon prélevé dans un barreau correspondant à l'essai 6 (figure 9).

De nouveau nous mettons en évidence que la structure est une caractéristique intrinsèque des matériaux selon la présente invention.

La régularité des domaines peut être légèrement altérée lors de la transformation (effet du cisaillement).

Un cliché de microscopie électronique en transmission a été réalisé sur un barreau endommagé (récupéré après le test de choc Charpy entaillé). La zone observée correspond à la zone où le matériau s'est déformé de façon ductile (figure 10). On constate sur ce cliché que de façon surprenante la déformation est extrêmement homogène. Des micro trous extrêmement nombreux se sont créés à l'intérieur des domaines constitués par les blocs B et C du tribloc ABC. La

création de ces trous est un facteur clef pour dissiper de l'énergie et donc de renforcer le matériau aux chocs

Exemple 10 : Poly(vinylchlorure chloré) (PVCC) + Tribloc PS-PB-PMMA

L'addition de tribloc ABC au PVCC facilite la transformation de celui-ci. Ceci
5 peut être mis en évidence par une mesure du temps nécessaire à obtenir une
feuille fondue homogène sur une calandre à bi-cylindres contra-rotatifs (il est noté
temps de fusion). De plus, l'addition de tribloc ABC conduit à un matériau dont les
propriétés choc (mesuré selon la norme ISO179/93-1EA) sont améliorées.
Suivant le taux de chlore du PVCC cette amélioration des propriétés choc se
10 produit conjointement avec une augmentation ou une diminution du point Vicat
(mesuré selon la norme ISO 306/94-B50).

Autre point surprenant, les triblocs permettent d'obtenir des valeurs de
résistance aux chocs inégalées à la connaissance de la demanderesse.

Autre point surprenant, l'amélioration de toutes ces propriétés ne se fait pas
15 aux détriments de la transparence du matériau.

Plusieurs grades de PVCC ont été utilisés, dont le Kwert varie entre 57 et 67
et dont le taux de chlore varie entre 62% et 69%. Ces produits ont été
préformulés avec 2 parties en poids de stabilisant thermique, 1.9 parties de
lubrifiants externes et 1.5 parties de processing aid. Différents mélanges à sec
20 ont été réalisés avec 15% de tribloc ABC. Les résultats obtenus sont donnés
dans le tableau 14.

Tableau 14

Référence	Produit	Température des cylindres (°C)	Temps de mise en feuille (min)
Témoin 1	PVCC KW57 65%Cl	200	17
Essai 1	Témoin1/ABC1 85/15	200	6
Essai 2	Témoin1/ABC4 85/15	200	6
Essai 3	Témoin1/ABC6 85/15	200	7

42

Témoin 2	PVCC KW67 65%CI	215	20
Essai 4	Témoin2/ABC1 85/15	215	3
Essai 5	Témoin2/ABC4 85/15	215	5
Essai 6	Témoin2/ABC6 85/15	215	8

Avec le même protocole que décrit précédemment différentes feuilles de mélanges PVCC+ABC sont réalisées sur calandre bi-cylindres. Les feuilles obtenues sont moulées sous forme de plaques de 4 mm d'épaisseur sous presse, à 195°C pendant 8min.

Dans ces plaques sont découpées des barreaux de 80x10x4mm afin de réaliser des mesures de Choc Charpy entaillé à 23°C selon la norme ISO179/93-1EA. Sur ces plaques, les mesures de point Vicat sont réalisées selon la norme ISO 306/94-B50. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 15.

Tableau 15

Référence	Produit	Résilience à 23°C (kJ/m2)	Température Vicat 50N (°C)
Témoin 1	PVCC KW57 65%CI	2.7 F	102.9
Essai 7	Témoin1/ABC1 75/25	48.5	102
Essai 8	Témoin1/ABC6 75/25	8.7	104.2
Témoin 2	PVCC KW67 65%CI	3.1 F	106.4
Essai 4	Témoin2/ABC1 85/15	9.3	103.4
Essai 5	Témoin2/ABC4 85/15	17.5	104.6
Témoin 3	PVCC KW57 62%CI	3.2 F	90.3
Essai 9	Témoin3/ABC1 75/25	63.3	91.3
Essai 10	Témoin3/ABC6 75/25	8.5	94.4
Témoin 4	PVCC KW57 67%CI	1.9 F	113.3
Essai 11	Témoin4/ABC1 75/25	23.6	107.1
Essai 12	Témoin4/ABC6 75/25	15.3	111.5
Témoin 5	PVCC KW57 69%CI	1.8 F	124.5

43

Essai 13	Témoin5/ABC1 75/25	13.3	113.6
Essai 14	Témoin5/ABC6 75/25	10.4	117.6

Les valeurs indiquées avec un " F " correspondent aux échantillons qui présentent une rupture fragile. Les autres échantillons présentent une rupture ductile.

5 Conclusions :

Ajoutés aux PVCC dont le taux de Chlore est inférieur à 65%, les triblocs ABC permettent d'obtenir un matériau plus facilement transformable, dont le point Vicat est plus élevé et dont les propriétés chocs sont exceptionnelles.

- 10 Ajoutés aux PVCC dont le taux de Chlore est supérieur à 65%, les triblocs ABC permettent d'obtenir un matériau plus facilement transformable dont les propriétés chocs sont excellentes.

REVENDICATIONS

1. Composition destinée à être formée en un matériau ou un objet et comprenant :

5 - une résine thermoplastique semi-cristalline X_1 ou plusieurs résines thermoplastiques compatibles X_1 à X_n dont au moins une X_1 est semi-cristalline, et

- au moins un copolymère à blocs (séquences),

- n étant un nombre entier égal ou supérieur à 1,

caractérisée en ce que :

10 - le copolymère à blocs comporte au moins trois blocs A, B et C reliés entre-eux dans cet ordre, chaque bloc étant soit un homopolymère soit un copolymère obtenu à partir de deux ou plusieurs monomères, le bloc A étant relié au bloc B et le bloc B au bloc C au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un de ces blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc
15 par une autre liaison covalente, et en ce que :

- le bloc A est compatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n ,

- le bloc B est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n , et incompatible avec le bloc A,

20 - le bloc C est incompatible avec la ou les résines thermoplastiques X_1 à X_n , le bloc A, et le bloc B.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le bloc B a une température de transition vitreuse $T_{g(B)}$ inférieure à 23°C.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la $T_{g(B)}$ du bloc B est inférieure à 0°C.

25 4. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la $T_{g(B)}$ du bloc B est inférieure à -50°C.

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le bloc C a une température de transition vitreuse $T_{g(C)}$ ou une température de fusion $T_{f(C)}$ supérieure à la $T_{g(B)}$ du bloc B.

30 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits

secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc A-B et éventuellement de l'homopolymère A.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le bloc B est choisi parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, ou encore parmi les poly(diènes) notamment poly(butadiène), poly(isoprène) et leurs copolymères statistiques, partiellement ou totalement hydrogénés.

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le bloc A est relié au bloc B par l'intermédiaire d'un oligomère résultat d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le bloc B est relié au bloc C par l'intermédiaire d'un oligomère résultant d'un enchaînement d'unités monomères d'au moins deux monomères différents dans un ordre alterné ou aléatoire.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient :

- de 25 à 95 %, avantageusement d'au moins 50% et de préférence de 65 à 95% en poids de la ou des résines thermoplastiques X_1 à X_n ,

- le complément (à 100 %) en poids du copolymère comportant les trois blocs A, B et C reliés en eux, ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) avec le copolymère à blocs,

et en ce que le copolymère à blocs comporte :

- 20 à 93 parties en poids de séquences A

- 5 à 68 parties en poids de séquences B

- 2 à 65 parties en poids de séquences C.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

46

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate),
 - le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS, et
- ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

5 13. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(carbonate) PC, et
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de cyclohexyle)-PB-PS,

10 ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

14. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(butylène téréphtalate) PBT, et
 - le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,
- ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

15 15. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(oxyéthylène) POE, et
- le complément à 100% du copolymère tribloc PMMA-PB-PS,

ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

20 16. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(propylène) PP, et
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(méthacrylate de nonyle)-PB-PS,

25 ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

17. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids :

- au moins 50% et de préférence de 65 à 95% de poly(amide) PA,
- le complément à 100% du copolymère tribloc poly(caprolactone)-PB-PS,

5 ces pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) thermoplastique(s) et du copolymère à blocs.

18. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) fluorée(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100
10 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,

15 - 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,
les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) fluorées(s) avec le copolymère à blocs.

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(difluorure de vinylidène) (PVDF) en tant que résine fluorée
20 thermoplastique et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

20. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) vinylique(s) thermoplastique(s) semi-cristalline(s) et le
25 complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de M_n supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹, constitué de :

- 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 68 et avantageusement de 11 à 55 parties en poids de séquences B,

30 - 2 à 50 et avantageusement de 5 à 49 parties en poids de séquences C,
les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) vinyliques(s) avec le copolymère à blocs.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(chlorure de vinyle) (PVC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

5 22. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(chlorure de vinyle) chloré (PVCC) en tant que résine vinylique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

10 23. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient en poids au moins 50 % et de préférence de 65 à 95 % de résine(s) thermoplastique(s) styrénique(s) semi-cristalline(s) et le complément (à 100 %) en poids d'au moins un copolymère à blocs de M_n supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹, et de préférence comprise entre 50000 et 200000 g.mol⁻¹, constitué de :

15 - 20 à 93 et avantageusement de 30 à 60 parties en poids de séquences A,
- 5 à 50 et avantageusement de 10 à 40 parties en poids de séquences B,
- 2 à 50 et avantageusement de 5 à 40 parties en poids de séquences C,
les pourcentages étant calculés par rapport au poids total de résine(s) styrénique(s) avec le copolymère à blocs.

20 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'elle comprend du poly(styrène) en tant que résine styrénique thermoplastique semi-cristalline et un copolymère tribloc poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(méthacrylate de méthyle).

25 25. Composition selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs polymère(s) thermoplastique(s) D compatible(s) avec les séquences C, D étant présent en une quantité inférieure à 10 % de la masse totale résine(s) thermoplastique(s) X_1 à X_n et du ou des copolymère(s) à blocs avec éventuellement ses produits secondaires.

30 26. Procédé de préparation d'un matériau ou d'un objet à partir de la composition selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

-on mélange à l'état fondu la ou les résine(s) thermoplastique(s) X_1 à X_n avec le ou les copolymère(s) à blocs et éventuellement le ou les polymère(s) thermoplastique(s) D et en présence éventuellement d'additifs et/ou de charges qui peuvent rester dans un état solide,

- 5 - le liquide ou la matière fondue (avec éventuellement les charges en suspension) ainsi obtenu(e) est refroidi(e) pour donner un matériau ou un objet à l'état solide.

27. Matériau ou objet ayant une composition selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisé par la structure hétérogène spécifique
10 suivante :

-la structure est formée d'une phase continue (matrice) formée essentiellement de la ou des résines thermoplastiques X_1 à X_n contenant une phase discontinue dispersée de manière très régulière en nodules d'une taille D_n inférieure à 0,5 micromètre,

- 15 -chaque nodule comporte une zone interne constituée majoritairement ou essentiellement de blocs C et une zone périphérique externe contenant les blocs B des copolymères à au moins trois blocs A, B et C reliés entre eux dans cet ordre, cette zone périphérique entourant de manière continue ou discontinue la zone interne.

20 28. Matériau ou objet selon la revendication 27, caractérisé en ce que le copolymère à au moins trois blocs A, B et C contient comme produits secondaires de sa synthèse un copolymère dibloc B-C et éventuellement de l'homopolymère C et que la structure hétérogène spécifique à cette composition est modifiée par le fait que la zone interne des nodules, constituée
25 majoritairement ou essentiellement de blocs C, entoure un ou plusieurs domaines constitués essentiellement de blocs B du dibloc B-C.

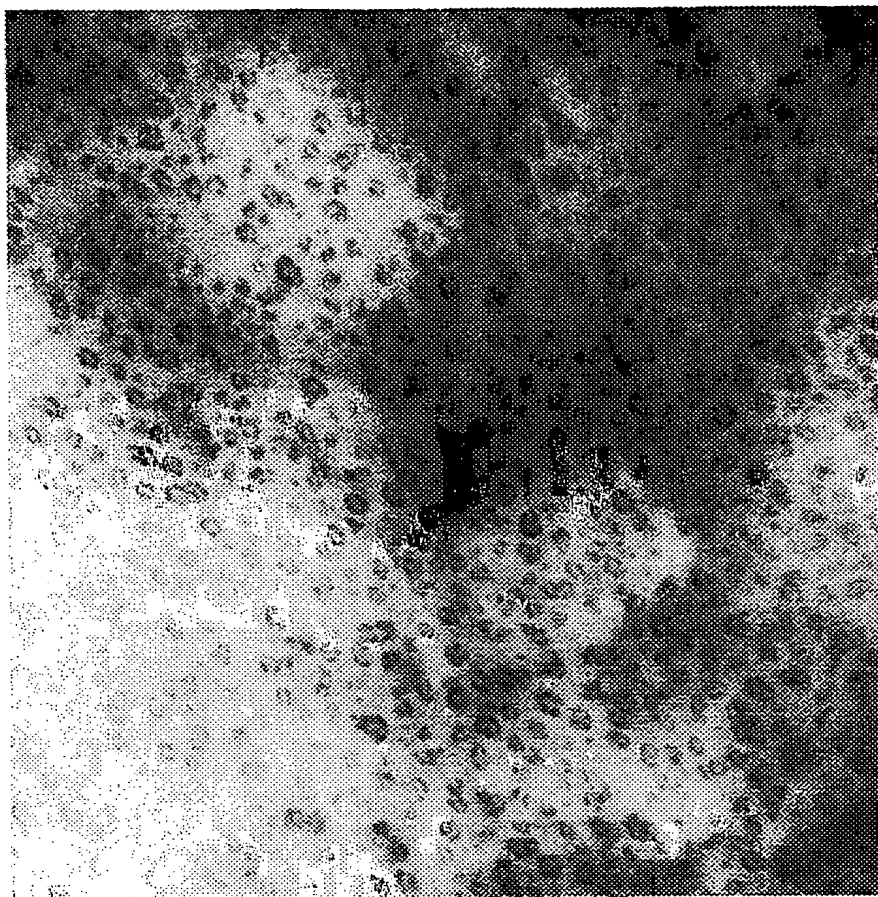
29. Matériau ou objet selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les nodules ont une taille D_n allant de 30 à 350 nanomètres.

30 30. Matériau ou objet selon la revendication 27 ou 28, caractérisé en ce que les nodules ont une taille D_n allant de 60 à 250 nanomètres.

50

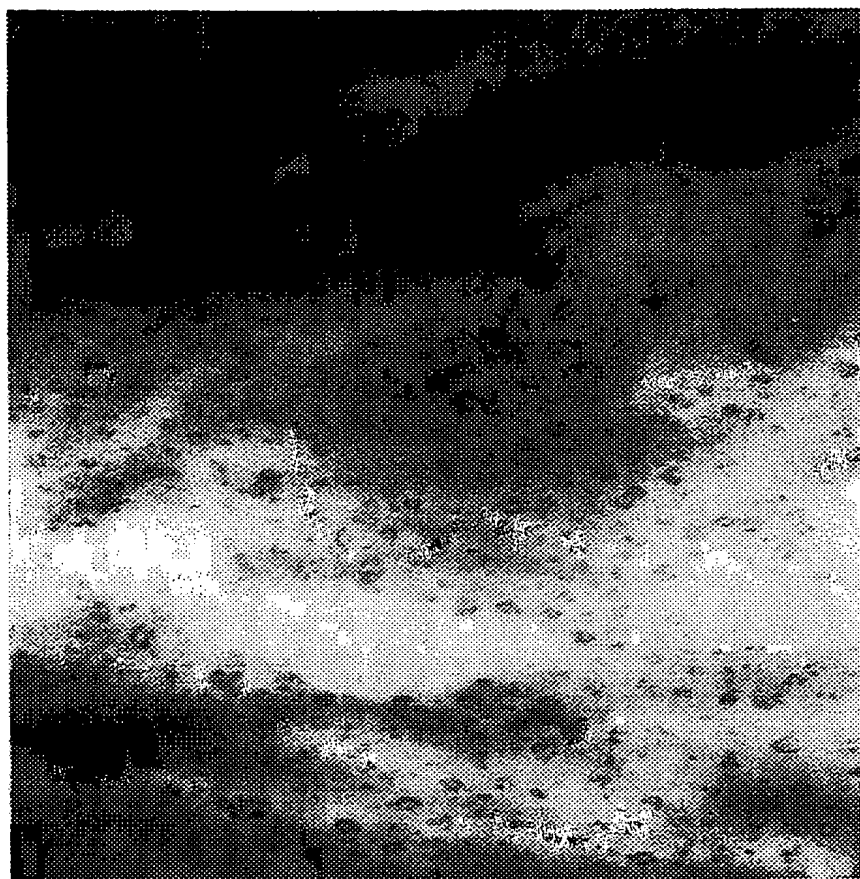
31. Matériau ou objet selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisé en ce que la distance entre deux nodules voisins D_i est comprise entre 1,1 et 5 fois la valeur de la taille D_n .

1/10
Figure 1



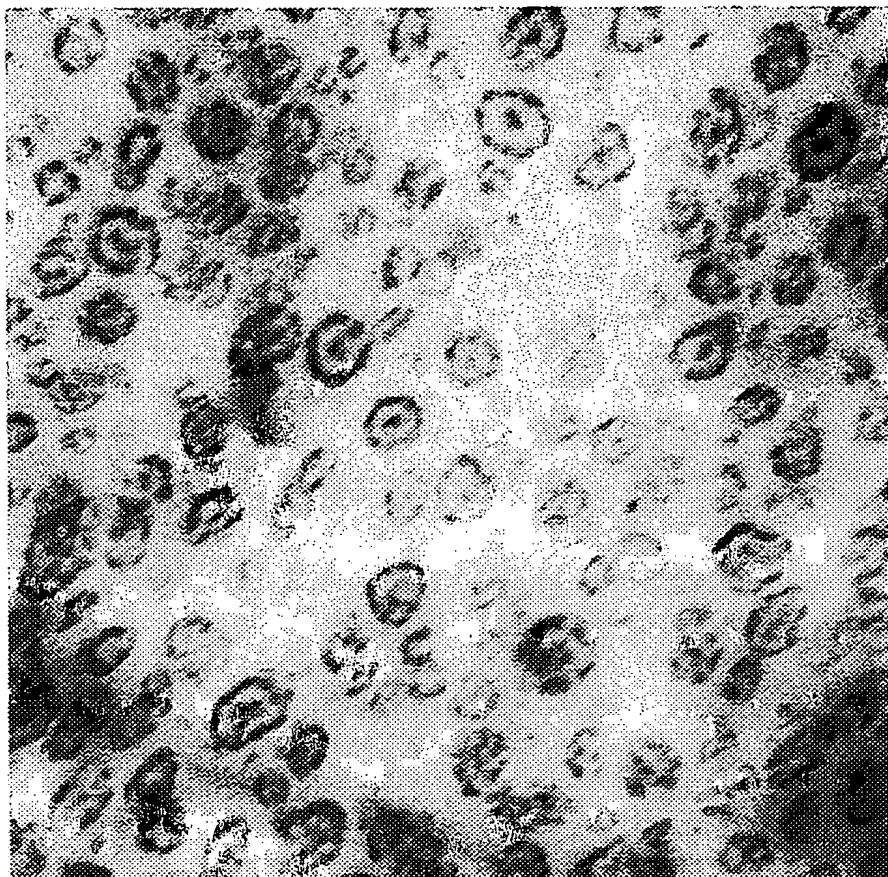
<--> 2331

2/10
Figure 2



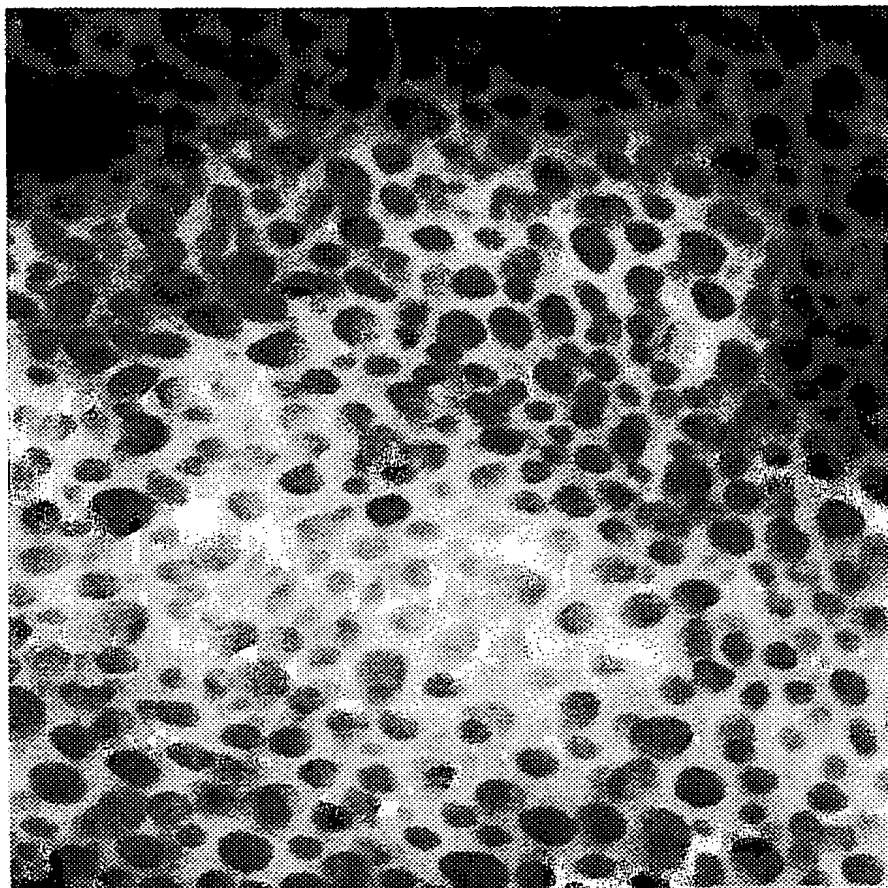
<--> 233 μm

3/10
Figure 3



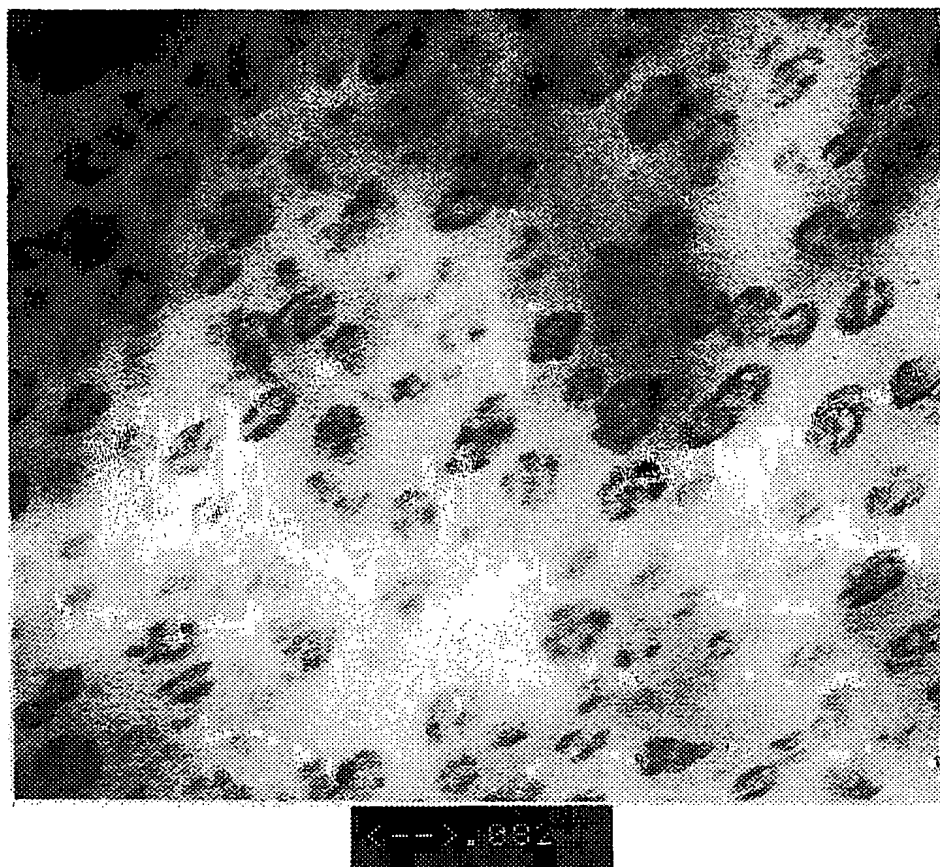
<-->.140μ

4/10
Figure 4

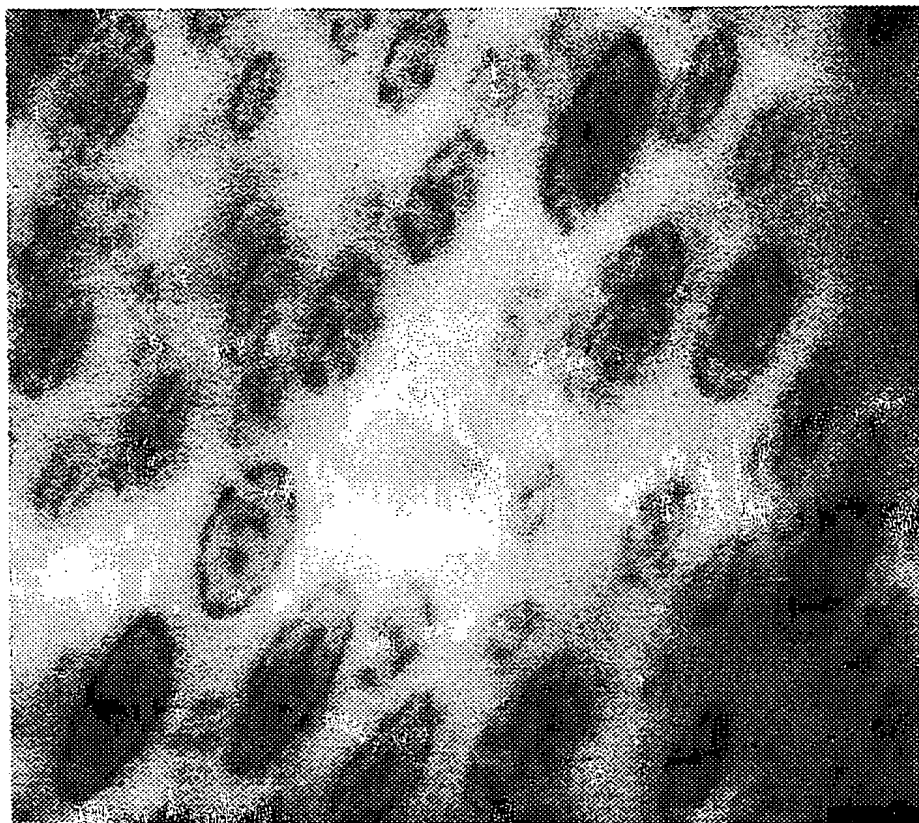


<-->.233μ

5/10
Figure 5

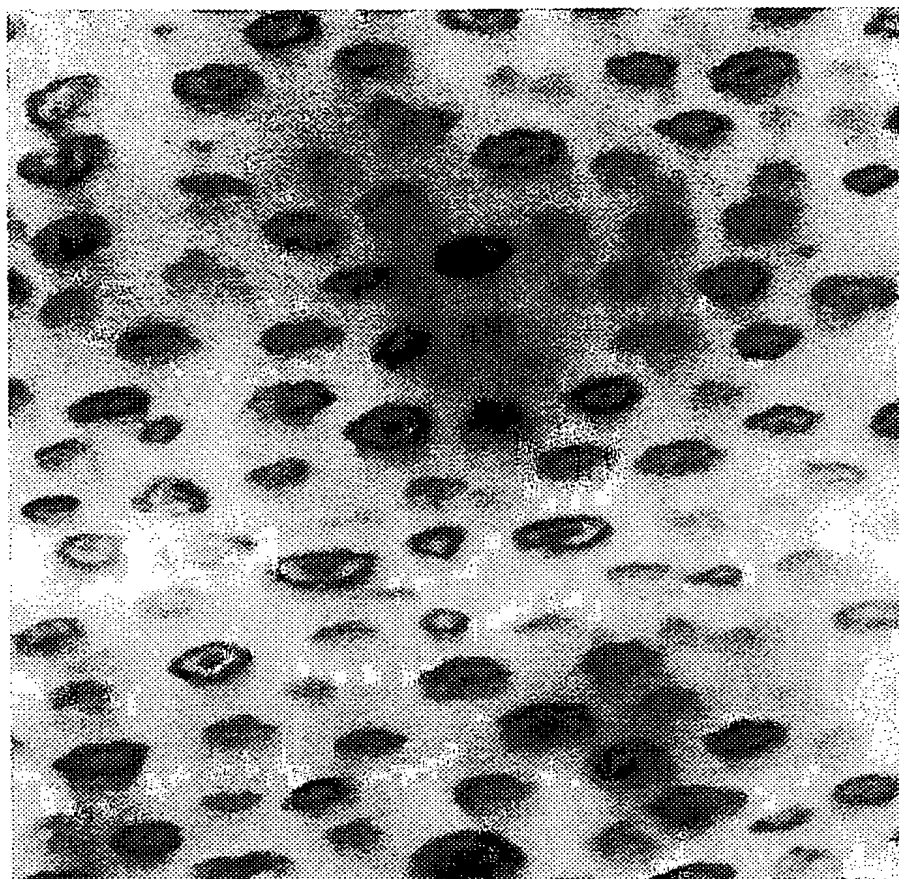


6/10
Figure 6



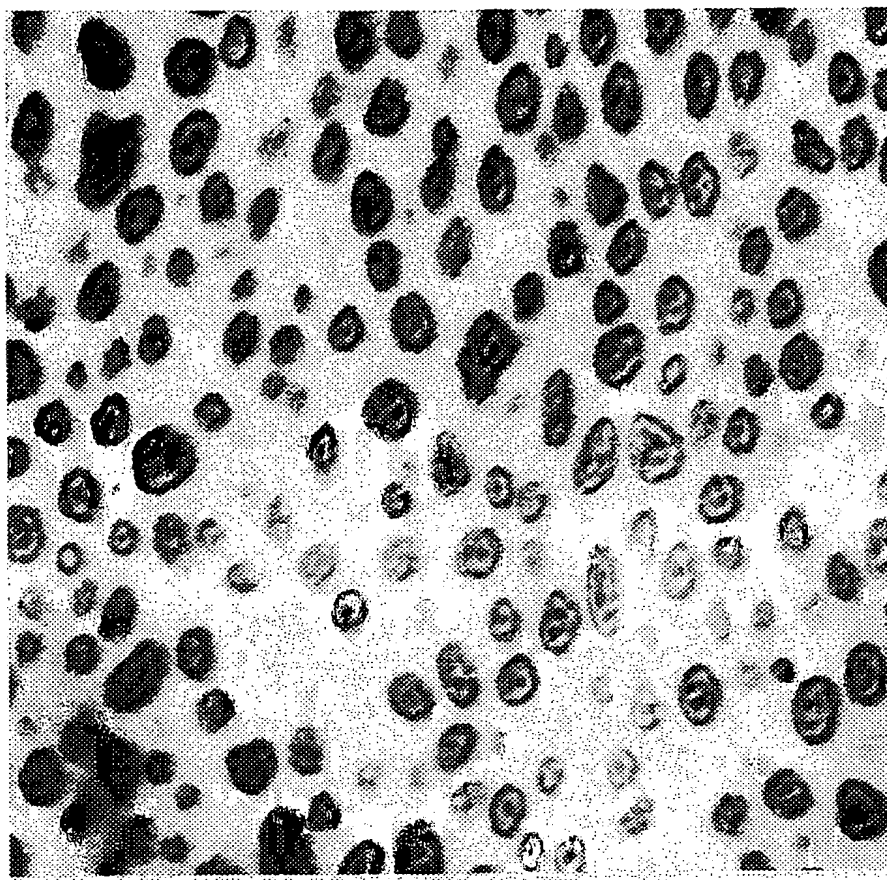
<--> .082

7/10
Figure 7



<-->.002

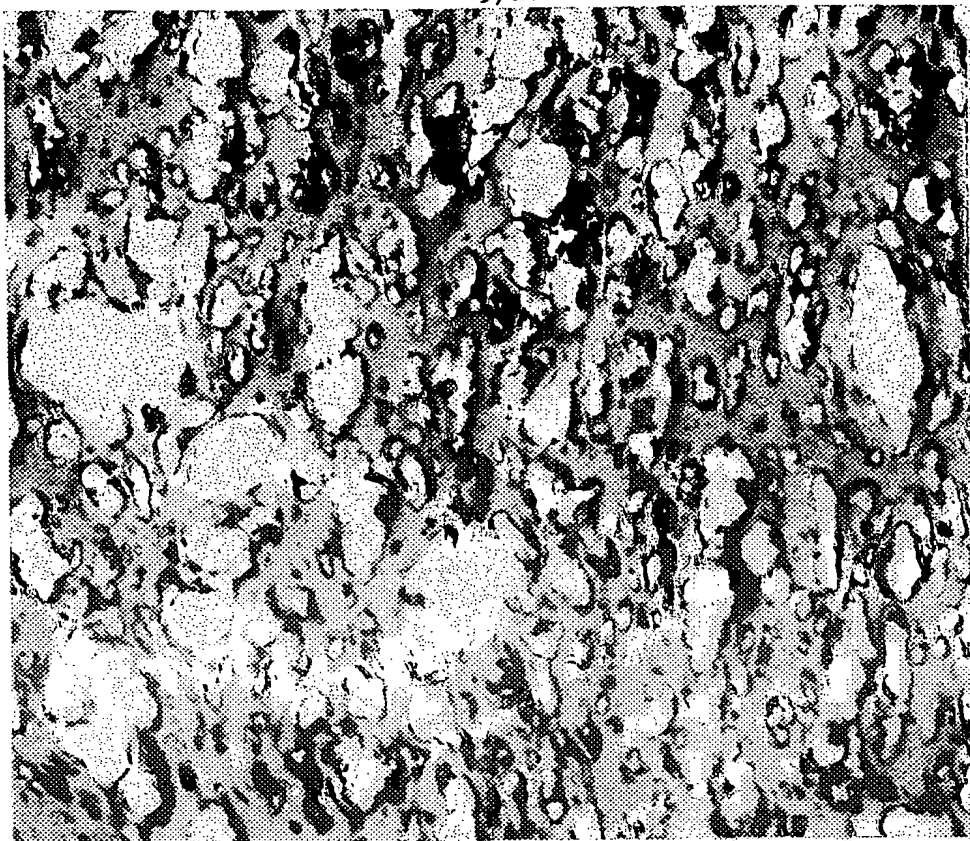
8/10
Figure 8



<--> 233μ

9/10

<-->.350µ

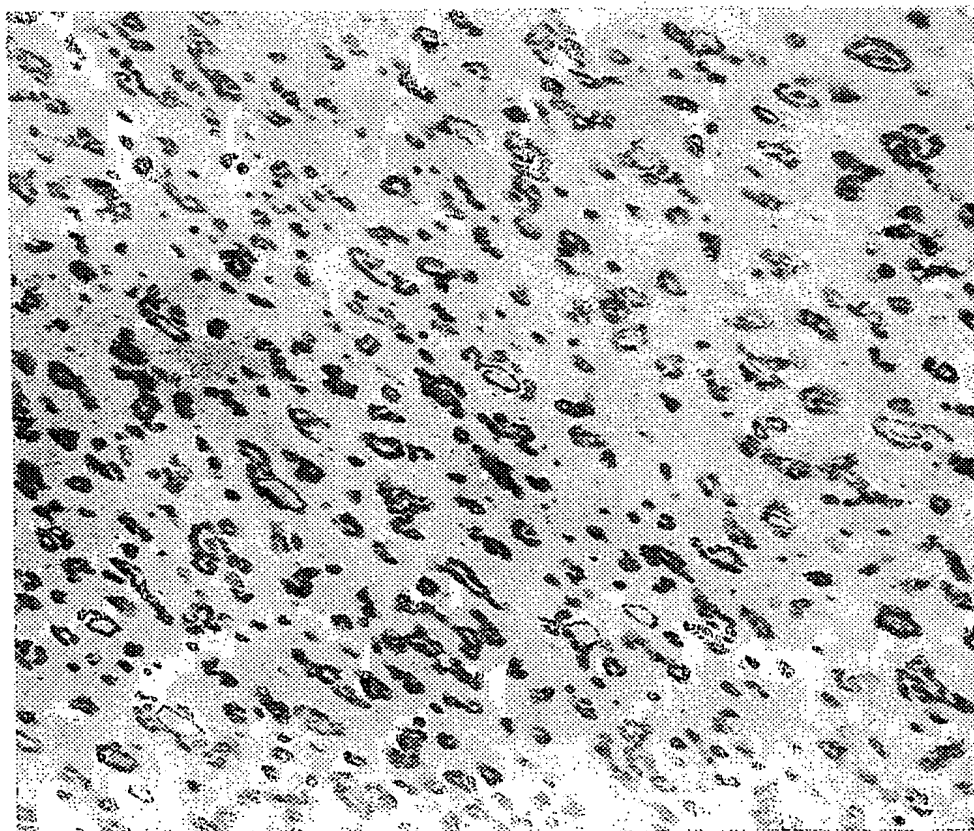


Morphologie après endommagement

ABC+PVC

Figure 10

<-->.350µ



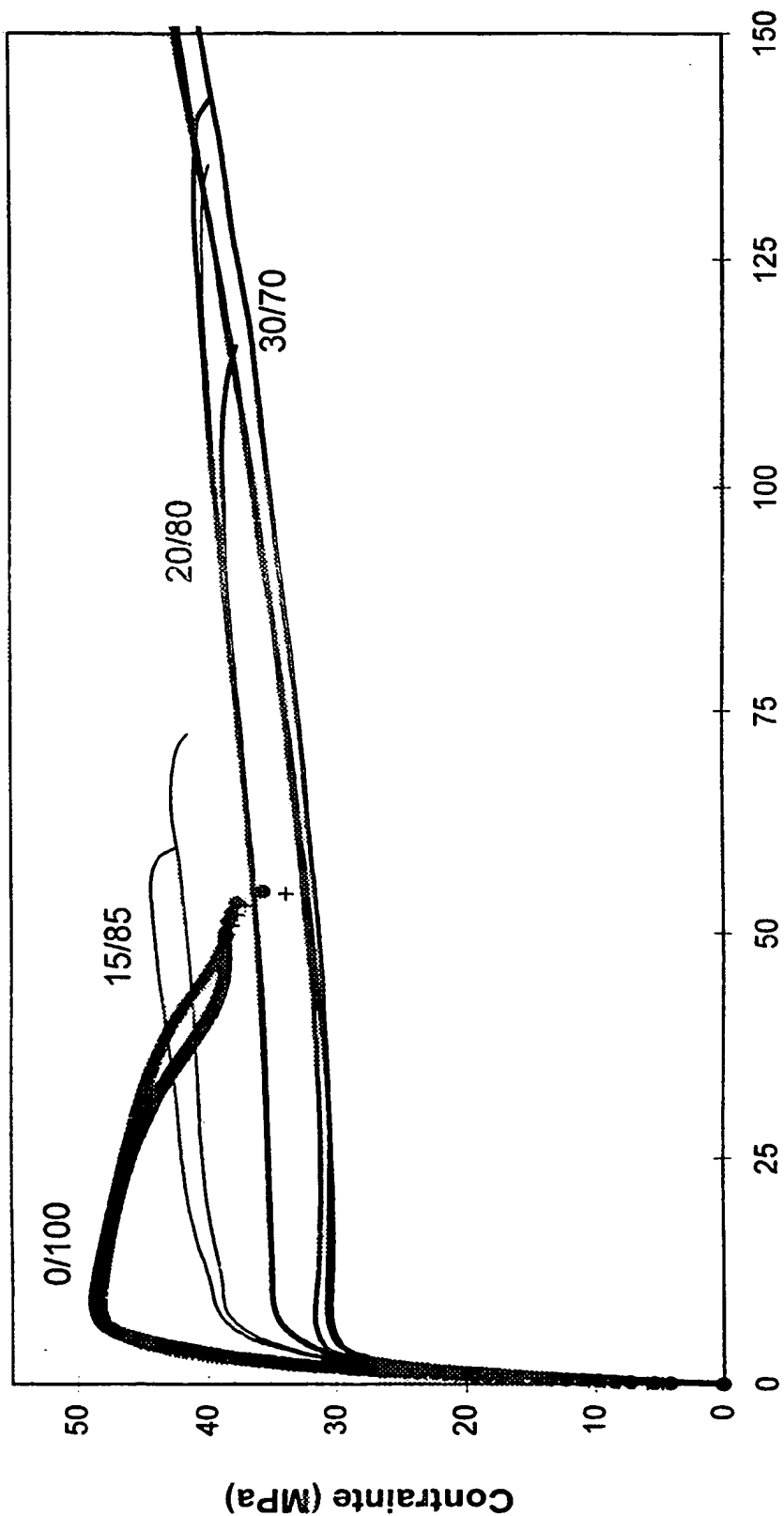
Morphologie avant endommagement

ABC+PVC

Figure 9

**Propriétés en traction des Matériaux ABC+PVDF
ABC4 / KYNAR 740**

Iso1/2, 25mm/min, Tinj = 80°C, 23°C, Extensomètre laser



Allongement (%)
Figure 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L101/00 C08L25/06 C08L27/00 C08L67/02 C08L69/00
 C08L71/02 C08L77/00 C08L53/02 //(C08L101/00,53:02),
 (C08L25/06,53:02), (C08L27/00,53:02), (C08L67/02,53:02), (C08L69/00,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 0 832 929 A (KURARAY CO) 1 April 1998 see page 7, line 55 - page 8, line 3; claims; example 18 ---	1-12,15, 18-20, 23-28
X	US 4 255 534 A (LIU PING Y) 10 March 1981 see claims; examples ---	1-11, 25-28
X	EP 0 086 448 A (GEN ELECTRIC) 24 August 1983 see claims; examples ---	1-11,23, 25-28
X	EP 0 430 214 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 5 June 1991 see claims; examples 10-22,24-28 ---	1-11,23, 25-28
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1999

Date of mailing of the international search report

22. 07. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 98/02635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 53:02), (C08L71/02,53:02), (C08L77/00,53:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G. RIESS ET AL.: "New morphologies in rubber-modified polymers" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART B PHYSICS, vol. B17, no. 2, 1980, pages 355-374, XP002096651 see page 361	1-11,23, 25-28
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 10, 4 March 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 119152, XP002107042 see abstract & JP 07 278364 A (DAICEL CHEM.) 24 October 1995 --- -/--	1-11, 25-28



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 1999

Date of mailing of the international search report

22. 07. 1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02635

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 484 838 A (HELMS JEFFREY H ET AL) 16 January 1996 see column 2, line 27 - line 49; claims -----	1,26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR 98/02635

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See additionnal sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☒

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority found several (groups of) inventions in the international application, namely:

1. Claims: 1-11 (partially), 18-22, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 18-22, and 25-31 where the constituent (I) is poly(vinylidene difluoride), poly(vinyl chloride), or chlorinated PVC, and the block polymer (II) is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

2. Claims: 1-13 (partially), 12-13, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-13 and 25-31 where the constituent (I) is polycarbonate and the block polymer is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

3. Claims: 1-11 (partially), 14, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 14 and 25-31 where the constituent is poly(butylene terephthalate) and the polymer block is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

4. Claims: 1-11 (partially), 15, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 15 and 25-31 where the constituent (I) is poly(oxyethylene) and the block polymer is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

5. Claims: 1-11 (partially), 16, 20 and 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 16, 20, 25-31 where the constituent (I) is poly(propylene) and the block polymer is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

6. Claims: 1-11 (partially), 17, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 17, 25-31 where the constituent (I) is poly(amide) and the block polymer is poly(caprolacton)-PB-PS

7. Claims: 1-11, and 20 (partially), 23-24, 25-31 (partially)

Compositions, method and material or object, as per Claims 1-11, 20 and 23-31 where the constituent (I) is poly(styrene) and the block polymer is poly(alkyl methacrylate)-PB-PS

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0832929 A	01-04-1998	JP 10152594 A	09-06-1998
		CA 2216195 A	30-03-1998
US 4255534 A	10-03-1981	AU 544116 B	16-05-1985
		AU 6857281 A	24-09-1981
		BR 8101633 A	22-09-1981
		DE 3109906 A	24-12-1981
		FR 2478655 A	25-09-1981
		GB 2072198 A,B	30-09-1981
		JP 56136840 A	26-10-1981
		NL 8101396 A	16-10-1981
EP 0086448 A	24-08-1983	JP 58171434 A	08-10-1983
EP 0430214 A	05-06-1991	JP 2804830 B	30-09-1998
		JP 4055452 A	24-02-1992
		CA 2030916 A	30-05-1991
		DE 69032310 D	18-06-1998
		DE 69032310 T	24-09-1998
		US 5100943 A	31-03-1992
		US 5270367 A	14-12-1993
		JP 2675673 B	12-11-1997
		JP 4018418 A	22-01-1992
US 5484838 A	16-01-1996	EP 0718350 A	26-06-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 98/02635

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08L101/00 C08L25/06 C08L27/00 C08L67/02 C08L69/00 C08L71/02 C08L77/00 C08L53/02 //(C08L101/00,53:02), (C08L25/06,53:02), (C08L27/00,53:02), (C08L67/02,53:02), (C08L69/00,		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	EP 0 832 929 A (KURARAY CO) 1 avril 1998 voir page 7, ligne 55 - page 8, ligne 3; revendications; exemple 18. ---	1-12,15, 18-20, 23-28
X	US 4 255 534 A (LIU PING Y) 10 mars 1981 voir revendications; exemples ---	1-11, 25-28
X	EP 0 086 448 A (GEN ELECTRIC) 24 août 1983 voir revendications; exemples ---	1-11,23, 25-28
X	EP 0 430 214 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 5 juin 1991 voir revendications; exemples 10-22,24-28 --- -/-	1-11,23, 25-28
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A° document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E° document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L° document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O° document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P° document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T° document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X° document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y° document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z° document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">23 juin 1999</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">22. 07. 1999</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">DE LOS ARCOS, E</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

No. de la Recherche Internationale No

PCT/FR 98/02635

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 53:02), (C08L71/02, 53:02), (C08L77/00, 53:02)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	G. RIESS ET AL.: "New morphologies in rubber-modified polymers" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART B PHYSICS, vol. B17, no. 2, 1980, pages 355-374, XP002096651 voir page 361	1-11, 23, 25-28
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 124, no. 10, 4 mars 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 119152, XP002107042 voir abrégé & JP 07 278364 A (DAICEL CHEM.) 24 octobre 1995 --- -/-	1-11, 25-28

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22. 07. 1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

DE LOS ARCOS, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 98/02635

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>US 5 484 838 A (HELMS JEFFREY H ET AL) 16 janvier 1996 voir colonne 2, ligne 27 - ligne 49; revendications</p> <p>-----</p>	1,26

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR 98/02635

Cadre I Observations - lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n°s
se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☐ Les revendications n°s
se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. ☐ Les revendications n°s
sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n°s
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n°s

Remarque quant à la réserve

- ☒ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-11 (partiellement), 18-22, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 18-22 et 25-31 où le composant (I) est du poly(difluorure de vinylidène), du poly(chlorure de vinyle) ou de PVC-chloré, et le polymère bloc (II) est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

2. revendications: 1-13 (partiellement), 12-13, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-13 et 25-31 où le composant (I) est du polycarbonate et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

3. revendications: 1-11 (partiellement), 14, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 14 et 25-31 où le composant (I) est du poly(butylène téréphtalate) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

4. revendications: 1-11 (partiellement), 15, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 15 et 25-31 où le composant (I) est du poly(oxyéthylène) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

5. revendications: 1-11 (partiellement), 16, 20 et 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 16, 20 et 25-31 où le composant (I) est du poly(propylène) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

6. revendications: 1-11 (partiellement), 17, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 17 et 25-31 où le composant (I) est de la poly(amide) et le polymère bloc est du poly(caprolactone)-PB-PS

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

7. revendications: 1-11 et 20 (partiellement), 23-24,
25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les
revendications 1-11, 20 et 23-31 où le composant (I) est du
poly(styrène) et le polymère bloc est du poly(alkyl
métacrylate)-PB-PS

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De... de Internationale No

PCT/FR 98/02635

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0832929 A	01-04-1998	JP 10152594 A CA 2216195 A	09-06-1998 30-03-1998
US 4255534 A	10-03-1981	AU 544116 B AU 6857281 A BR 8101633 A DE 3109906 A FR 2478655 A GB 2072198 A,B JP 56136840 A NL 8101396 A	16-05-1985 24-09-1981 22-09-1981 24-12-1981 25-09-1981 30-09-1981 26-10-1981 16-10-1981
EP 0086448 A	24-08-1983	JP 58171434 A	08-10-1983
EP 0430214 A	05-06-1991	JP 2804830 B JP 4055452 A CA 2030916 A DE 69032310 D DE 69032310 T US 5100943 A US 5270367 A JP 2675673 B JP 4018418 A	30-09-1998 24-02-1992 30-05-1991 18-06-1998 24-09-1998 31-03-1992 14-12-1993 12-11-1997 22-01-1992
US 5484838 A	16-01-1996	EP 0718350 A	26-06-1996

40
57
Translation

09/555672
SD CO
PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference JPK/fo - AM 1279	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR98/02635	International filing date (day/month/year) 07 December 1998 (07.12.98)	Priority date (day/month/year) 05 December 1997 (05.12.97)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 101/00		
Applicant ELF ATOCHEM S.A.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 13 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 10 June 1999 (10.06.99)	Date of completion of this report 15 March 2000 (15.03.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02635

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-43, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-31, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1-11, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02635

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☒ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☐ complied with.
- ☐ not complied with for the following reasons:

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. _____

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV.

The problem to be solved by the present international application is that of providing compositions containing thermoplastic resin(s) and A-B-C block copolymers (according to Claim 1) with improved physical properties (see page 5, lines 9-21 of the description), and the solution according to Claim 1 resides in adding a triblock copolymer to a thermoplastic resin.

However, compositions of this type have already been described in D1: EP-A-0086448, D2: EP-A-0430214, D3: US-A-4255534, D4: G. Riess et al., Journal of Macromolecular Science Part B- Physics, vol. B17 n°2, pp. 355-374 (1980) and D5: Chemical Abstracts, vol. 124, no. 10, March 4, 1996, Abstract n° 119152 & JP 07278364, as well as the use of A-B-C triblock copolymers to obtain thermoplastic resin compositions with improved physical properties.

The International Examining Authority has found seven groups of inventions in the international application, namely:

1. Claims 1-11 (in part), 18-22, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polyvinylidene difluoride, polyvinyl chloride or chlorinated polyvinyl chloride and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

2. Claims 1-11 (in part), 12-13, 25-31

Compositions, method and material or object wherein

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV.

the thermoplastic resin is polycarbonate and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

3. Claims 1-11 (in part), 14, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polybutylene terephthalate and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

4. Claims 1-11 (in part), 15, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polyoxyethylene and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

5. Claims 1-11 (in part), 16, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polypropylene and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

6. Claims 1-11 (in part), 17, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polyamide and the block copolymer is polycaprolactone-polybutadiene-polystyrene.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: IV.

7. Claims 1-11 (in part), 23-24, 25-31

Compositions, method and material or object wherein the thermoplastic resin is polystyrene and the block copolymer is polymethyl methacrylate-polybutadiene-polystyrene.

In the light of the prior art documents D1-D5, there is therefore no single general inventive concept in the present application linking the different groups of inventions (PCT Rule 13.1).

As the payment of the additional examination fees has been made without protest, an examination has been carried out with regard to the seven groups of inventions.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	12-17, 18-19, 21-22	YES
	Claims	1-11, 20, 23, 23, 25-31	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-31	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-31	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-086448

D2: EP-A-430214

D3: US-A-4255534

D4: G. Riess et al.: "New Morphologies in rubber-modified polymers", Journal of macromolecular science part B physics, vol. B17, no.2, 1980, pages 355-374

D5: Chemical Abstracts, vol. 124, no. 10, March 4, 1996, Abstract no. 119152 & JP 07278364

As a lack of unity of invention has been noted in the present application in the light of the content of documents D1-D5, the subject matter of Claims 1-11 (in part) and 25-31 does not meet the criteria of PCT Article 33(2) and (3). Hence, the examination pertaining novelty under the terms of PCT Article 33(2) and to inventive step under the terms of PCT Article 33(3) of these seven groups of inventions will be carried out with regard to the claims corresponding to these seven inventions, i.e. 18-22, 12-13, 14, 15, 16, 17 and 23-24.

1. Invention 1: Claims 18-22**1.1 Novelty:**

The subject matter of **Claims 18 and 19** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2).

D1 describes a composition containing a mixture of a polyphenylene ether resin, wherein the phenyl radical can be optionally substituted with halogen and a rubber-modified polystyrene and a poly(styrene-butadiene-caprolactone) terpolymer. The differences between the present invention and D1 reside in the use of at least 50% by weight of a fluorinated resin and of a block copolymer with a number average molecular weight (M_n) of at least 20000 g.mol⁻¹.

The subject matter of **Claim 20** does not appear to be novel under the terms of PCT Article 33(2).

D4 describes a composition containing a styrene resin and a poly(styrene-isoprene-methyl methacrylate) triblock copolymer with a number average molecular weight of 150000 and containing 72% by weight of polystyrene, 13% by weight of polyisoprene and 15% by weight of polymethyl methacrylate (see pages 355, 353 and 360).

The subject matter of **Claims 21-22** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2). D2 describes a composition containing a semi-crystalline thermoplastic styrene resin and an A-B-C triblock copolymer comprising block polymers of aromatic vinyl compounds, conjugated dienic compounds and lactone, in particular poly(styrene-butadiene-caprolactone) (see Claims 2, 8, 9, 11,

page 2, line 53 and example 12).

D2 and D4 do not describe polyvinyl chloride or chlorinated polyvinyl chloride as the vinyl resin.

1.2 Inventive step:

The subject matter of **Claims 18-22** does **not** appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3). It is known from document D4 that by adding a triblock copolymer to a thermoplastic resin, it is possible to obtain compositions with improved physical properties (see pages 355-362). It is not clear what objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

2. Invention 2: Claims 12-13

2.1 Novelty:

The subject matter of **Claims 12 and 13** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2).

D3 describes a binary composition containing a polycarbonate resin and a triblock styrene-butadiene-caprolactone copolymer. The difference with the present invention resides in the nature of the block copolymer, which, in the present invention, includes polymethyl methacrylate and polycyclohexyl methacrylate.

2.2 Inventive step:

The subject matter of **Claims 12 and 13** does **not** appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3). It is known from D3 that compositions

containing a polycarbonate resin and a poly(styrene-butadiene-caprolactone) terpolymer have improved physical properties (see col. 1, lines 39-45) and D5 also describes such polycarbonate compositions with improved physical properties. It is therefore unclear which objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

3. Invention 3: Claim 14

3.1 Novelty:

The subject matter of **Claim 14** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2). None of the documents cited in the search report describes a composition containing polybutylene terephthalate as semi-crystalline thermoplastic resin, and a poly(methyl methacrylate-butadiene-styrene) block copolymer.

3.2 Inventive step:

The subject matter of **Claim 14** does **not** appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3), since it is known from D4 that by adding a triblock copolymer to a resin, it is possible to prepare compositions with improved physical properties. Hence, it is not clear which objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

4. Invention 4: Claim 15

4.1 Novelty:

The subject matter of **Claim 15** is **novel** under the terms PCT Article 33(2). D1 describes the preparation of a composition containing a polyphenylene ether resin and a poly(styrene-butadiene-caprolactone) triblock copolymer. None of the other documents cited in the search report describes a composition containing a polyoxyethylene resin and a poly(methyl methacrylate-butadiene-styrene) triblock copolymer.

4.2 Inventive step:

The subject matter of **Claim 15** does not appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3), as it is known from D4 that by adding a triblock copolymer to a resin, it is possible to obtain compositions with improved physical properties. D1 also describes the use of an ether resin for preparing compositions with improved physical properties (page 2, lines 1-9). Hence, it is not clear which objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

5. Invention 5: Claim 16

5.1 Novelty:

The subject matter of **Claim 16** appears to be novel under the terms of PCT Article 33(2). None of the documents cited in the search report describes a composition comprising a polypropylene resin and a triblock poly(nonyl methacrylate-butadiene-styrene) copolymer. D6 describes a composition including

polyolefins as resin, but does not mention polypropylene in particular or the nonyl methacrylate copolymer.

5.2 Inventive Step:

The subject matter of **Claim 16** does **not** appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3), as, in general terms, since polypropylene is a vinyl resin, it is known from D4 that by adding triblock copolymers to a resin, it is possible to obtain compositions with improved physical properties. Hence, it is not clear which objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

6. Invention 6: Claim 17

6.1 Novelty:

The subject matter of **Claim 17** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2). None of the documents cited in the search report describes a composition containing a polyamide resin and a triblock poly(caprolactone-butadiene-styrene) copolymer.

6.2 Inventive step:

The subject matter of **Claim 17** does not appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3), as it is known from D4 that by adding triblock copolymers to a resin, it is possible to obtain compositions with improved physical properties. Hence, it is not clear which objective technical

problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention.

7. Invention 7: Claims 23-24

7.1 Novelty:

The subject matter of **Claim 23** does **not** appear to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2). D4 describes a composition including a styrene resin and a triblock poly(styrene-isoprene-methyl methacrylate) copolymer having a number average molecular mass of 150000 and consisting of 72% by weight of polystyrene, 13% by weight of polyisoprene and 15% by weight of polymethyl methacrylate (see pages 355, 357 and 360).

The subject matter of **Claim 24** appears to be **novel** under the terms of PCT Article 33(2). None of the search report documents describes the binary composition including a styrene resin and a poly(styrene-butadiene-methyl methacrylate) copolymer.

7.2 Inventive step:

The subject matter of **Claims 23 and 24** does not appear to be **inventive** under the terms of PCT Article 33(3), as it is known from D4 that by adding triblock copolymers to a resin, it is possible to obtain compositions with improved physical properties. Hence, it is not clear which objective technical problem is solved in an unexpected manner by the distinguishing features of the invention, namely the presence of polybutadiene as the block B

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 98/02635

in the triblock copolymer, whereas in D4, said block
B is polyisoprene.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR98/02635

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
97116984.2	01 April 1998 (01.04.1998)	30 September 1997 (30.09.1997)	30 September 1996 (30.09.1996)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The terms "compatible" and "incompatible" used in the claims are unclear, since the technical features defining compatibility between two polymers are not obvious (PCT Article 6).
2. Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not outline the relevant prior art set forth in documents D1-D5 and does not cite these documents.
3. As defined in Claim 25, the presence of one or more thermoplastic polymers in the compositions as defined in Claims 11-24 is not clear, since said compositions (Claims 11-24) consist of a resin and a copolymer in a weight ratio such that the sum is equal to 100% (PCT Article 6).
4. As defined in Claim 11, it is not excluded that the block copolymer contains other blocks in addition to the A, B and C ones, and, consequently, the values indicated for blocks A, B and C are unclear (PCT Article 6).
5. It should be noted that the examples provided in the description all use a very particular class of thermoplastic resins, chlorinated or fluorinated vinyl resins such as PVC, PVDF and PVCC. None of the examples is based on the use of resins corresponding to the other groups of inventions described (PCT Article 33(3)).
6. The comparative examples supplied are not significant, since they do not correspond to the closest prior art, and as compositions consisting of thermoplastic

VIII. Certain observations on the international application

resins/triblock copolymers are known. They cannot therefore suffice to justify the presence of an inventive step (PCT Article 33(3)).

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(arti 1 18 et règl s 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1279 - JPK/fo	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale A DONNER (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 98/02635	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/12/1998	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 05/12/1997
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 7 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.

☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :

☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.

☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.

☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.

☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.

☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☒ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.

☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant

☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

☐ suggérée par le déposant.

☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.

☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☒ Aucune des figures n'est à publier.

Cadre I Observation - lorsqu'il a été constaté que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 1 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:

2. ☐ Les revendications n^{os} se rapportent à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre II Observations - lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 2 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

voir feuille supplémentaire

1. ☒ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.

2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}

4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☒ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs (groupes d') inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. revendications: 1-11 (partiellement), 18-22, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 18-22 et 25-31 où le composant (I) est du poly(difluorure de vinylidène), du poly(chlorure de vinyle) ou de PVC-chloré, et le polymère bloc (II) est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

2. revendications: 1-13 (partiellement), 12-13, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-13 et 25-31 où le composant (I) est du polycarbonate et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

3. revendications: 1-11 (partiellement), 14, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 14 et 25-31 où le composant (I) est du poly(butylène téréphtalate) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

4. revendications: 1-11 (partiellement), 15, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 15 et 25-31 où le composant (I) est du poly(oxyéthylène) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

5. revendications: 1-11 (partiellement), 16,
20 et 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 16, 20 et 25-31 où le composant (I) est du poly(propylène) et le polymère bloc est du poly(alkyl métacrylate)-PB-PS

6. revendications: 1-11 (partiellement), 17, 25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les revendications 1-11, 17 et 25-31 où le composant (I) est de la poly(amide) et le polymère bloc est du poly(caprolactone)-PB-PS

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

7. revendications: 1-11 et 20 (partiellement), 23-24,
25-31 (partiellement)

Compositions, procédé et matériau ou objet, suivant les
revendications 1-11, 20 et 23-31 où le composant (I) est du
poly(styrène) et le polymère bloc est du poly(alkyl
métacrylate)-PB-PS

Translator's Report/Comments

Your ref: JPK/fo-AM 1279

Your order of (date):

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
1/24	"auxquelles" → "dans lesquelles"
2/28	Hyphen missing at end of line
2/30	"ou" → "où"
3/5	"groupe" → "groupes"
3/20	"Tg, " → "Tg"
4/18	"A" → "A-B"
5/26	"base" → "base de"
5/28	"sous" → "comme sous"
9/21	". Le" → ", le"
9/31	"entre-eux" → "entre eux"
10/25, 46/2	"et" should come at end of preceding line.
13/10, 47/32	"vinyliques(s)" → "vinylique(s)"
14/23, 49/3	"et en" → "en"
15/5	"soumis" - possibly a mistake for "soumi".
17/16	"poly(undécanoamide)" should strictly be "poly(undécanamide)" but not changed.
17/25	"poly-1, butène" → "poly(1-butène)"

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

1951-1952

1951-1952

1951-1952

1951-1952

Translator's Report/Comments

Your ref: JPK/fo-AM 1279

Your order of (date):

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
18/2-4	I have not been able to establish the nomenclature rules for this type of compound. However, I believe the rendering as in the French, with the addition of hyphens, should be correct.
18/11	"et par" → "par"
18/22	"p(2-..." → "p-(2-..."
19/18	"fibres" assumed to also refer to "macromoléculaires"
20/4-11	Badly worded.
22/23	"S ⁻¹ " → "s ⁻¹ "
23/31, 23/32	"εr" → "ε _r "
24/15, 29/4	"Ultra microtome" → "ultramicrotome"
26/1	"instrumenté" - meaning unclear. Translated as "instrument-controlled".
26/Table 1	"Mpa" → "MPa"
26/Table 1 (x2)	"E" assumed to stand for "énergie"
26/15	"sur le" → "du"

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

Copyright

1964 by The University of Chicago Press

0

2

3

3

15

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

4

5

4

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

6

Translator's Report/Comments

Your ref: JPK/fo-AM 1279

Your order of (date):

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
28/10	"1)" → "1"
28/11	"tribloc" → "tribloc)"
28/28	"égale" → "est égale"
29/12, 29/18	"module" → "nodule"
29/17	"blocs B-C" → "diblocs B-C"
29/24	"On prépare un" → "Un"
30/Table 5 (× 7)	"m" not defined.
30/17	"et calcule l'écart-type correspondant" - poorly worded, as it is presumably only the standard deviation, not the impact strength, which is calculated. Recorded to correct this impression.
31/9	"en moles en nombre" - a puzzling phrase. Translated literally as "by moles by number".
31/12	"+" → "et de"
32/7	"Figure" → "Figures"
32/16	"g.mol-1" → "g.mol ⁻¹ "
32/16-17	"en équivalent polystyrène" - meaning unclear. Translated literally.
33/9 et seq.	"mining" - hitherto this has had a capital letter and was assumed to be the manufacturer's name. Regarded as error for "Mining".

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

RECEIVED

1944

1944

1944

1944

Translator's Report/Comments

Your ref: JPK/fo-Am 1279

Your order of (date):

In translating the above text we have noted the following apparent errors/unclear passages which we have corrected or amended:

Page/para/line*	Comment
33/10	". Notamment" → ", notamment"
33/Table 9, 40/Table 13, 42/Table 15	"kJ/m2" → "kJ/m ² "
35/13	"14" → "13"
35/22-23	Badly worded. Rephrased to give presumed meaning.
36/Table 10	"e _r " → "ε _r "
37/9	"films d'épaisseurs" → "films"
37/24	"et les" → "et des"
38/5	"MBS" - meaning unknown. Retained unchanged.
41/3	"Poly(vinylchlorure chloré)" → "Poly(vinylchlorure) chloré"
45/13	"résultat" → "résultant"
46/1	"de de" → "de"
51/16	"pièces de forme" - assumed to have meaning of "shaped components".
51/18	"objet" → "objets"
Figure 11	"Iso" → "ISO"
8/18	"ou en" possibly a mistake for "et en". Not changed.

* This identification refers to the source text. Please note that the first paragraph is taken to be, where relevant, the end portion of a paragraph starting on the preceding page. Where the paragraph is stated, the line number relates to the particular paragraph. Where no paragraph is stated, the line number refers to the page margin line number.

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire JPK/fo - AM 1279	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR98/02635	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/12/1998	Date de priorité (jour/mois/année) 05/12/1997
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L101/00		
Déposant ELF ATOCHEM S.A. et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.



2. Ce RAPPORT comprend 13 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

- ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☒ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☒ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 10/06/1999	Date d'achèvement du présent rapport 15.03.2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Scheu r, S N° de téléphone +49 89 2399 8321 

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02635

I. Base du rapport

1. Ce rapport a été rédigé sur la base des éléments ci-après (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications.*) :

Description, pages:

1-43 version initiale

Revendications, N°:

1-31 version initiale

Dessins, N°:

1-11 version initiale

2. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

3. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

4. Observations complémentaires, le cas échéant :

IV. Absence d'unité de l'invention

1. En réponse à l'invitation à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles, le déposant a

- ☐ limité les revendications.
- ☒ payé des taxes additionnelles.
- ☐ payé des taxes additionnelles sous réserve.

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02635

- ☐ ni limité les revendications ni payé des taxes additionnelles.
2. ☐ L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime qu'il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité d'invention et décide, conformément à la règle 68.1, de ne pas inviter le déposant à limiter les revendications ou à payer des taxes additionnelles.
3. L'administration chargée de l'examen préliminaire international estime que, aux termes des règles 13.1, 13.2 et 13.3,
- ☐ il est satisfait à l'exigence d'unité de l'invention.
- ☐ il n'est pas satisfait à l'exigence d'unité de l'invention, et ce pour les raisons suivantes :
4. En conséquence, les parties suivantes de la demande internationale ont fait l'objet d'un examen préliminaire international lors de la formulation du présent rapport :
- ☒ toutes les parties de la demande.
- ☐ les parties relatives aux revendications n°s .

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 12-17, 18-19, 21-22, Non : Revendications 1-11, 20, 23-24, 25-31
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-31
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-31 Non : Revendications

2. Citations et explications

voir feuille séparée

VI. Certain documents cités

1. Certains documents publiés (règle 70.10)

et / ou

2. Divulgations non écrites (règle 70.9)

voir f uille séparée

**RAPPORT D'EXAMEN
PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR98/02635

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :

voir feuille séparée

Concernant le point IV**Absence d'unité de l'invention**

Le problème à résoudre dans la présente demande internationale est de fournir des compositions à base de résines(s) thermoplastique(s) et de copolymères à blocs A-B-C (selon la revendication 1) ayant des propriétés physiques améliorées (voir description page 5 lignes 9-21) et la solution est l'addition d'un copolymère tribloc à une résine thermoplastique, d'après la revendication 1.

Or des compositions de ce type sont déjà décrites dans D1: EP-A-0086448, D2: EP-A-0430214, D3: US-A-4255534, D4: G. Riess et al., Journal of Macromolecular Science Part B- Physics, vol.B17 n°2, pp 355-374 (1980) et D5: Chemical Abstracts, vol.124, no.10, 4 mars 1996, Abstract no. 119152 & JP 07278364, ainsi que l'utilisation des copolymères triblocs A-B-C pour l'obtention de compositions à base de résines thermoplastiques ayant des propriétés physiques améliorées.

L'administration chargée de l'examen internationale a trouvé 7 groupes d'inventions dans la demande internationale à savoir:

1. Revendications 1-11 (partiellement), 18-22, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du poly(difluorure de vinylidène), du poly(chlorure de vinyle) ou du poly(chlorure de vinyle)-chloré et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

2. Revendications 1-11 (partiellement), 12-13, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du polycarbonate et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

3. Revendications 1-11 (partiellement), 14, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du poly(butylène téréphtalate) et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de

méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

4. Revendications 1-11 (partiellement), 15, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du poly(oxyéthylène) et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

5. Revendications 1-11 (partiellement), 16, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du polypropylène et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

6. Revendications 1-11 (partiellement), 17, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du polyamide et le copolymère à blocs est du poly(caprolactone)-poly(butadiène)-poly(styrène).

7. Revendications 1-11 (partiellement), 23-24, 25-31

Compositions, procédé et matériau ou objet, où la résine thermoplastique est du poly(styrène) et le copolymère à blocs est du poly(méthacrylate de méthyle)-poly(butadiène)-poly(styrène).

Au vu de l'art antérieur D1-D5, il n'y a dnc pas de concept inventif général dans la présente demande qui lie entre-elles les différentes inventions (Règle 13.1 PCT).

Le paiement sans réserve des taxes d'examen additionnelles ayant été acquitté, l'examen des 7 groupes d'invention a été effectué.

Concernant le point V**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-086448

D2: EP-A-430214

D3: US-A-4255534

D4: G. Riess et al.: "New Morphologies in rubber-modified polymers" Journal of macromolecular science part B physics, vol.B17, no.2, 1980, pages 355-374

D5: Chemical Abstracts, vol.124, no.10, 4 mars 1996, Abstract no. 119152 & JP 07278364

Le défaut d'unité d'invention ayant été constaté dans la présente demande au vu du contenu des documents D1-D5, l'objet des revendications 1-11 (partiellement) et 25-31 ne remplit pas les critères des Articles 33(2) et 33(3) PCT. De ce fait, l'examen de la nouveauté au sens de l'Art.33(2) et de l'activité inventive au sens de l'Art.33(3) de ces 7 groupes d'inventions sera effectué pour les revendications correspondants à ces 7 inventions, à savoir 18-22, 12-13, 14, 15, 16, 17 et 23-24.

1. Invention 1: Revendications 18-22**1.1 Nouveauté:**

L'objet des **revendications 18 et 19** apparait **nouveau** au sens de l'Art.33(2) PCT.

D1 décrit une composition comprenant un mélange de résine, de polyphénylène éther, le radical phényl pouvant être éventuellement substitué par des halogènes et de polystyrène modifié par du caoutchouc et un copolymère tri-bloc de poly(styrène-butadiène-caprolactone).

Les différences entre la présente invention et D1 résident dans l'utilisation d'au moins 50% en poids d'une résine fluorée et d'un copolymère à blocs de masse

moléculaire moyenne en nombre (Mn) supérieure ou égale à 20000 g.mol⁻¹.

L'objet de la **revendication 20** n'apparaît **pas nouveau** au sens de l'Art.33(2) PCT.

En effet D4 décrit une composition comprenant une résine styrénique et un copolymère tribloc de poly(styrène-isoprène-méthacrylate de méthyle) de masse moléculaire moyenne en nombre de 150000 et constitué de 72% en poids de polystyrène, de 13% en poids de polyisoprène et de 15% en poids de polyméthacrylate de méthyle (voir page 355 et page 357 et page 360).

L'objet des **revendications 21-22** apparaît **nouveau** au sens de l'Art.33(2) PCT.

Car D2 décrit une composition comprenant une résine thermoplastique semi-cristalline de styrène et un copolymère tri-blocs de structure A-B-C comprenant des blocs de polymère de composés aromatiques vinyliques, de composés diènes conjugués et de lactone, en particulier poly(styrène-butadiène-caprolactone) (voir rev.2,8,9,11 page 2 ligne 53 et exemple 12).

Or D2 et D4 ne décrivent pas comme résine vinylique le poly(chlorure de vinyle) ni le poly(chlorure de vinyle)chloré.

1.2 Activité Inventive:

L'objet des **revendications 18-22** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Art.33(3) PCT. En effet il est connu du contenu du document D4 que l'addition d'un copolymère tribloc à une résine thermoplastique permet de préparer des compositions ayant des propriétés physiques améliorées (voir pages 355-362). Il n'est pas apparent quel problème technique objectif est résolu de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

2. Invention 2: Revendications 12-13

2.1 Nouveauté:

L'objet des **revendications 12 et 13** apparaît **nouveau** au sens de l'Art.33(2)

PCT.

En effet D3 décrit une composition binaire comprenant une résine polycarbonate et un copolymère tri-blocs de styrène-butadiène-caprolactone. La différence avec la présente invention réside dans la nature du copolymère à blocs qui diffère dans la présente invention par la présence de polyméthacrylate de méthyle et polyméthacrylate de cyclohexyle.

2.2 Activité Inventive:

L'objet des **revendications 12 et 13** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT. Il est connu de D3 que des compositions comprenant une résine polycarbonate et un copolymère tri-bloc de poly(styrène-butadiène-caprolactone) présentent des propriétés physiques améliorées (voir col.1 lignes 39-45) et D5 décrit également de telles compositions à base de polycarbonates présentant des propriétés physiques améliorées et il n'est pas clair quel problème technique objectif est résolu de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

3. Invention 3: Revendication 14

3.1 Nouveauté:

L'objet de la **revendication 14** apparaît **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT. Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit une composition comprenant comme résine thermoplastique semi-cristalline du poly(butylène-téréphtalate) et un copolymère à blocs de poly(méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène).

3.2 Activité Inventive:

L'objet de la **revendication 14** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT car il est connu de D4 que l'addition de copolymère tri-bloc à une résine permet la préparation de composition de propriétés physiques améliorées et de ce fait il n'est pas clair quel problème technique objectif est résolu de manière

surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

4. Invention 4: Revendication 15

4.1 Nouveauté:

L'objet de la **revendication 15** est **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT. D1 décrit la préparation de composition comprenant une résine polyphénylène éther et un copolymère tri-blocs de poly(styrène-butadiène-caprolactone). Aucun des autres documents cités dans le rapport de recherche ne décrit une composition comprenant une résine de poly(oxyéthylène) et un copolymère tri-blocs poly(méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène).

4.2 Activité Inventive:

L'objet de la **revendication 15** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT car il est connu de D4 que l'addition de copolymère tri-bloc à une résine permet la préparation de composition de propriétés physiques améliorées et D1 décrit également l'utilisation de résine éther pour la préparation de composition de propriétés physiques améliorées (page 2 lignes 1-9). De ce fait il n'est pas apparent quel problème technique objectif est résolu de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

5. Invention 5: Revendication 16

5.1 Nouveauté:

L'objet de la **revendication 16** apparaît **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT. Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit une composition comprenant une résine de polypropylène et un copolymère tribloc de poly(méthacrylate de nonyle-butadiène-styrène). D6 décrit une composition comprenant comme résine des polyoléfinés mais ne décrit pas le polypropylène en particulier et le copolymère à base de méthacrylate de nonyle.

5.2 Activité Inventive:

L'objet de la **revendication 16** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT car de manière générale, le polypropylène étant une résine vinylique, il est connu de D4 que l'addition de copolymère tri-blocs à une résine permet de préparer des compositions ayant des propriétés physiques améliorées et de ce fait il n'est pas apparent quel problème technique objectif est résolu de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

6. Invention 6: Revendication 17

6.1 Nouveauté:

L'objet de la **revendication 17** apparaît **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT. Aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit une composition comprenant une résine polyamide et un copolymère tribloc de poly(caprolactone-butadiène-styrène).

6.2 Activité Inventive:

L'objet de la **revendication 17** n'apparaît **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT car il est connu de D4 que l'addition de copolymère tri-blocs à une résine permet de préparer des compositions ayant des propriétés physiques améliorées et de ce fait il n'est pas apparent quel problème technique objectif est résolu de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention.

7. Invention 7: Revendication 23-24

7.1 Nouveauté:

L'objet de la **revendication 23** n'apparaît **pas nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT.

En effet D4 décrit une composition comprenant une résine styrénique et un

copolymère tribloc de poly(styrène-isoprène-méthacrylate de méthyle) de masse moléculaire moyenne en nombre de 150000 et constitué de 72% en poids de polystyrène, de 13% en poids de polyisoprène et de 15% en poids de polyméthacrylate de méthyle (voir page 355 et page 357 et page 360).

L'objet de la **revendication 24** apparait **nouveau** au sens de l'Article 33(2) PCT. Aucun des documents du rapport de recherche ne décrit la composition binaire résine styrénique et copolymère poly(styrène-butadiène-méthacrylate de méthyle).

7.2 Activité Inventive:

L'objet des **revendications 23 et 24** n'apparait **pas inventif** au sens de l'Article 33(3) PCT car il est connu de D4 que l'addition de copolymère tri-blocs à une résine permet de préparer des compositions ayant des propriétés physiques améliorées et de ce fait il n'est pas apparent quel problème technique objectif est résoud de manière surprenante par les caractéristiques distinctives de l'invention à savoir la présence dans le copolymère tri-bloc de polybutadiène comme bloc B alors que dans D4 le bloc B est du polyisoprène.

Concernant le point VI

Certains documents cités

EP-A-832929 document publié (règle 70.10)

Demande n° Brevet n°	Date de publication (jour/mois/année)	Date de dépôt (jour/mois/année)	Date de priorité (valablement revendiquée) (jour/mois/année)
97116984.2	01.04.1998	30.09.1997	30.09.1996

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

1. Les termes "compatible" et "incompatible" utilisés dans les revendications ne sont pas clairs car les caractéristiques techniques définissant la compatibilité entre deux polymères ne sont pas apparents (Art.6 PCT).
2. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1-D5 et ne cite pas ces documents.
3. Telle que définie dans la revendication 25, la présence d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques dans les compositions telles que définies dans les revendications 11-24 n'est pas claire, car ces compositions (rev.11-24) consistent en une résine et un copolymère dans un rapport en % de poids telle que la somme soit égale à 100% (Art.6 PCT).
4. Tel que définit dans la revendication 11, il n'est pas exclu que le copolymère à blocs comporte d'autres blocs en plus des blocs A, B et C et par conséquent les valeurs indiquées correspondantes aux séquences A, B et C ne sont pas claires (Art.6 PCT).
5. Il est à remarquer que les exemples fournis dans la description utilisent tous une classe de résine thermoplastique bien particulière, les résines vinyliques fluorées ou chlorées à savoir le PVC, le PVDF et le PVCC. Aucun exemple n'est basé sur l'utilisation de résines correspondants aux autres différents groupes d'inventions décrites. (Art.33(3) PCT)
6. Les exemples comparatifs fournis ne sont pas significatifs, car ils ne correspondent pas à l'état de la technique le plus proche, les compositions résine thermoplastique / copolymère tri-blocs étant connus. Ils ne peuvent donc suffire à expliquer la présence d'une activité inventive. (Art.33(3) PCT)



TRAITE D. OPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 juillet 1999 (13.07.99)	
Demande internationale no PCT/FR98/02635	Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1279 - JPK/fo
Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 décembre 1998 (07.12.98)	Date de priorité (jour/mois/année) 05 décembre 1997 (05.12.97)
Déposant COURT, François etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

10 juin 1999 (10.06.99)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection



a été faite



n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé F. Gateau
no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	no de téléphone: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)